

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-32965

(43) 公開日 平成5年(1993)2月9日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 9 K 9/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 52 頁)

(21) 出願番号 特願平3-187936

(22) 出願日 平成3年(1991)7月26日

(71) 出願人 000003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 田中 慎介

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 百田 潤二

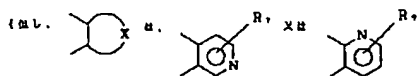
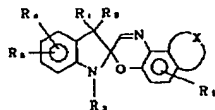
山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 フォトクロミック性の繰返し耐久性の向上したフォトクロミック組成物を得る。

【構成】 (1) 下記式



(但し、R₁は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。)であり、R₁およびR₂は、アルキル基であり、また、これらが一緒になって環を形成していてもよく、R₃は、炭化水素基またはアルコキシカルボニルアルキル基であり、R₄およびR₅は、それぞれ同一または異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンアルキル基、またはアルコキシカルボニル基であり、R₆は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基ま

たはアルコキシ基である。)

で示されるスピロオキサジン化合物100重量部及び(2)紫外線安定剤0.01~10,000重量部よりなり、さらに必要によりクロメン又はその誘導体を配合してなるフォトクロミック組成物。

1

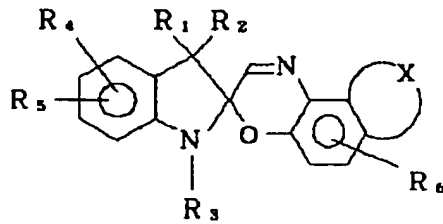
2

【特許請求の範囲】

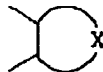
【請求項1】 (1) 下記式

* 【化1】

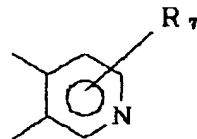
*



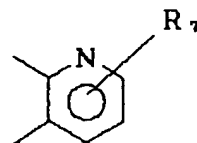
【1】

【但し、
【化2】

【化3】



【化4】



10※ (但し、R₇ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。) であり、R₁ およびR₂ は、それぞれ同一または異なるアルキル基であり、また、これらが一緒になって環を形成していてもよく、R₃ は、炭化水素基またはアルコキシカルボニルアルキル基であり、R₄ およびR₅ は、それぞれ同一または異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンアルキル基、またはアルコキシカルボニル基であり、R₆ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。]

20 で示されるスピロオキサジン化合物

100重量部

及び

※

0.01~10,000重量部

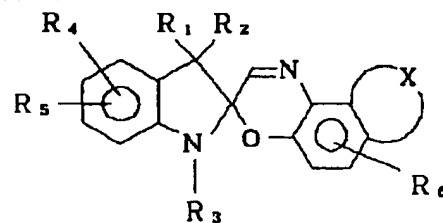
(2) 紫外線安定剤

よりなることを特徴とするフォトクロミック組成物。

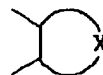
30★ 【化5】

【請求項2】 (1) 下記式

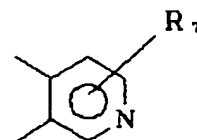
★



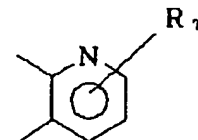
【1】

【但し、
【化6】

【化7】



【化8】



50 (但し、R₇ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。) であり、R₁ およびR₂ は、それぞれ同一または異なるアルキル基であり、また、これらが一緒になって環を形成していてもよく、R₃ は、炭化水素基またはアルコキシカルボニルアルキル

3

基であり、 R_4 および R_5 は、それぞれ同一または異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲンアルキル基、またはアルコキシカルボニル基であり、 R_6 は、水素原子、ハ*

(2) クロメン又はその誘導体

及び

(3) 紫外線安定剤

よりなることを特徴とするフォトクロミック組成物。

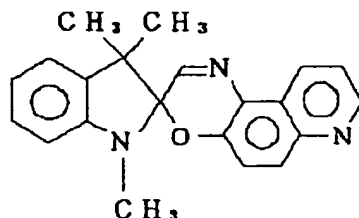
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フォトクロミック作用の耐久性の良好なフォトクロミック組成物に関する。

【0002】

【従来技術】フォトクロミズムとは、ここ数年来注目をひいてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やか※



(A)

【0005】で示されるスピロオキサジンが示されている。

【0006】この化合物は溶液中あるいは高分子マトリックス中においてフォトクロミック作用を示す。しかしながら、この化合物の高分子マトリックス中におけるフォトクロミック作用は20℃以下で顕著であるものの、室温付近(20~30℃)さらには室温より高温域では良好ではない。

【0007】そこで、本発明者らは、上記した化合物のフォトクロミック性を更に向上させるために鋭意研究をかさねた結果、新規なスピロオキサジン化合物の合成に成功した。該スピロオキサジン化合物は、室温付近では勿論のこと、高温域(30~40℃)においても非常に★

*ロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。】
で示されるスピロオキサジン化合物

100重量部

1~5, 000重量部

0.01~10, 000重量部

※に色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色にもどる可逆作用のことである。この性質を有する化合物は、フォトクロミック化合物と呼ばれ従来から色々な化合物が合成されてきたが、その構造には特別な共通性は認められない。

【0003】特開昭61-228402号公報には、下記式(A)

【0004】

【化9】

★良好なフォトクロミック作用を示すことを見出し、既に提案した(特願平3-138052号)。

【0008】

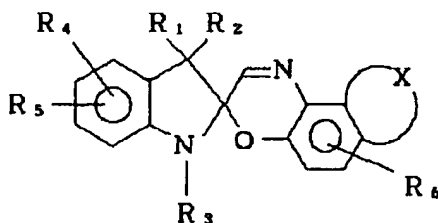
【発明が解決しようとする課題】さらに、本発明者らは、上記の新規なスピロオキサジン化合物のフォトクロミック作用の耐久性を向上させるために研究を続けた結果、紫外線安定剤と組合せることによって上記目的を達成できることを見出し、本発明を提案するに至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、(1)下記一般式(I)

【0010】

【化10】

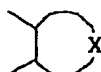


(I)

【0011】(但し、

【0012】

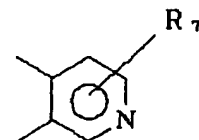
【化11】



【0013】は、

【0014】

【化12】

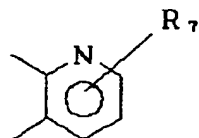


5

【0015】又は

【0016】

【化13】



【0017】(但し、 R_7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。)であり、 R_1 および R_2 は、それぞれ同一または異なるアルキル*

(2) 紫外線安定剤

よりなることを特徴とするフォトクロミック組成物である。

【0018】上記一般式〔I〕中、 R_1 および R_2 で示されるアルキル基は、炭素原子数に特に制限されるものではないが、一般に炭素数1~10のアルキル基が好適である。上記のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基およびペンチル基等を挙げることができる。上記の R_1 および R_2 は、一緒になって環を形成していてもよい。 R_1 および R_2 によって形成される環は、シクロアルカンが挙げられ、具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサンおよびシクロヘプタン等の炭素数5~7のシクロアルカンを挙げることができる。

【0019】前記一般式〔I〕中、 R_3 は炭化水素基、またはアルコキシカルボニルアルキル基である。上記の炭化水素基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~14のアラルキル基を挙げることができる。アルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、イソプロピル基等であり、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等であり、アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0020】 R_4 で示されるアルコキシカルボニルアルキル基中のアルコキシ基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基中のアルキレン基は特に限定されないが、一般には、炭素数1~10、好ましくは1~4のものが好適である。アルコキシカルボニルアルキル基をより具体的に例示すると、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルプロピル基、エトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルブチル基、ブトキシカルボニルエチル基等である。

【0021】前記一般式〔I〕中、 R_4 および R_5 は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲノアルキル基、またはアルコキシカルボニル基である。

6

*基であり、また、これらが一緒になって環を形成していてもよく、 R_3 は、炭化水素基またはアルコキシカルボニルアルキル基であり、 R_4 および R_5 は、それぞれ同一または異なる水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲノアルキル基、またはアルコキシカルボニル基であり、 R_6 は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。}

で示されるスピロオキサジン化合物

100重量部

及び

0.01~10, 000重量部

【0022】上記のハロゲン原子は、フッ素、塩素、シウ素、ヨウ素の各原子を挙げることができる。

【0023】上記の炭化水素基は特に限定されないが、前記 R_3 について説明した炭化水素基が好適である。

【0024】上記のアルコキシ基は特に限定されないが、一般には炭素数1~10、好ましくは1~4であることが好適である。具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基を挙げることができる。

【0025】上記のハロゲノアルキル基中のハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素等であり、アルキル基は炭素数1~4のものが好適である。具体的にはトリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基等である。

【0026】また、上記のアルコキシカルボニル基は、炭素数に特に制限されないが、一般には炭素数2~12が好適である。具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0027】次に、前記一般式〔I〕中、 R_6 および R_7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。上記のハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基は、前記 R_4 および R_5 で説明した原子又は各基が採用される。

【0028】本発明において、前記一般式〔I〕中の R_1 および R_2 が一緒になって環を形成した化合物は、室温付近あるいはそれよりも高温域での発色濃度が特に濃いために好ましい。また、前記一般式〔I〕中の R_4 および R_5 がフッ素原子、フルオロアルキル基、シアノ基である化合物は紫色に発色するために、後述するクロメン又はその誘導体との組合せでグレー、アンバーおよびブラウンに色調を調整することが容易である。

【0029】本発明において好適に用いられるスピロオキサジン化合物を具体的に例示すると次のとおりである。

【0030】(1) 1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾキサジン〕

(2) 6'-クロロ-5-フルオロ-1, 3, 3-トリ

7

リメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(3) 3, 3-ジメチル-1-エチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(4) 5, 7-ジフルオロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(5) 5-シアノ-3, 3-ジメチル-1-(メトキシカルボニル)メチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕 10

(6) 1'-メチルジススピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕インドール-2' (1' H), 3"-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(7) 1'-メチル-5'-ニトロジススピロ〔シクロペンタン-1, 3'-〔3H〕インドール-2' (1' H), 3"-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕 20

(8) 1, 3, 3, 5'-テトラメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(9) 6'-フルオロ-1'-メチルジススピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕インドール-2' (1' H), 3"-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(10) 1-ベンジル-6'-クロロ-3, 3-ジメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕 30

(11) 6'-メトキシ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(12) 5-クロロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(13) 5-ブロモ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(14) 5-ヨード-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(15) 5-トリフルオロメチル-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(16) 3, 3-ジエチル-1-メチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(17) 1, 3, 3, 6'-テトラメチルスピロ〔2H 50

8

-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(18) 6-クロロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(19) 5'-フルオロ-1'-メチルジススピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕インドール-2' (1' H), 3"-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(20) 5-シアノ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(21) 5-エトキシカルボニル-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(22) 4', 6'-ジフルオロ-1'-メチルジススピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕インドール-2' (1' H), 3"-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(23) 3, 3-ジメチル-1-(メトキシカルボニル)メチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(24) 3, 3-ジメチル-1-フェニルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(25) 5-メトキシ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(26) 1, 3, 3, 5-テトラメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(27) 7'-クロロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(28) 1, 3, 3, 7'-テトラメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(29) 7'-メトキシ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔4, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕 40

(30) 1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(31) 6'-クロロ-5-フルオロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(32) 5-クロロ-1, 3-ジメチル-3-エチル-5'-メトキシスピロ〔2H-インドール-2, 3'-

〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン

(33) 3, 3-ジエチル-1-メチル-5-ニトロスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(34) 1', 6'-ジメチルスピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕インドール-2' (1' H), 3''-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(35) 9''-ブプロモ-1'-メトキシカルボニルメチル-5'-トリフルオロメチルジスピロ〔シクロペンタン-1, 3'-〔3H〕-インドール-2' (1' H), 3''-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(36) 1-ベンジル-3, 3-ジ-n-ブチル-7'-エチル-5-メトキシスピロ〔2H-インドール-1, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(37) 1'-n-ブチル-6'-ヨードジスピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕-インドール-2' (1' H), 3''-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(38) 3, 3-ジメチル-9'-ヨード-1-ナフチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(39) 4'-シアノ-1'-〔2-(メトキシカルボニル)エチル〕ジスピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕-インドール-2' (1' H), 3''-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(40) 7-メトキシカルボニル-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(41) 4-ブプロモ-3, 3-ジエチル-9'-エトキシ-1-(2-フェニル)エチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(42) 1'-メチルジスピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕インドール-2' (1' H), 3''-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(43) 6-フルオロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(44) 5-エチル-9-フルオロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(45) 1'-ベンジル-6''-ヨードジスピロ〔シクロペンタン-1, 3'-〔3H〕-インドール-2' (1' H), 3''-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕

〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(46) 5-エトキシ-1, 3, 3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(47) 1'-メチル-5'-トリクロロメチルジスピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕-インドール-2' (1' H), 3''-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(48) 1, 3-ジエチル-3-メチルスピロ〔2H-インドール-2, 3'-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

(49) 1'-メトキシカルボニルメチルジスピロ〔シクロヘキサン-1, 3'-〔3H〕-インドール-2' (1' H)-〔3H〕ピリド〔2, 3-f〕〔1, 4〕ベンゾオキサジン〕

本発明のフォトクロミック組成物の他の成分は、紫外線安定剤である。

【0031】紫外線安定剤としては、各種プラスチックに添加されている公知の紫外線安定剤が何ら制限なく使用し得る。本発明において、スピロオキサジン化合物の耐久性の向上を勘案すると、各種の紫外線安定剤の中でも、一重項酸素消光剤、ヒンダードアミン光安定剤（一分子中にヒンダードアミン構造とヒンダードフェノール構造とを有する光安定剤を含む）、ヒンダードフェノール酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好適に使用される。

【0032】これらの中で、一重項酸素消光剤、ヒンダードアミン光安定剤及びヒンダードフェノール酸化防止剤が好適であり、特にヒンダードアミン光安定剤が好ましい。さらにまた、これら紫外線安定剤を2種以上組合せることにより、単独で用いるときよりもさらに良好な効果が得られる。中でも、ヒンダードアミン光安定剤同士の組合せ、又はヒンダードアミン光安定剤にヒンダードフェノール酸化防止剤、若しくは一重項酸素消光剤を加えた2種の組合せが好ましい。さらに、ヒンダードアミン光安定剤の2種にヒンダードフェノール酸化防止剤を加えた3種の組合せは、最も良好な結果が得られる。

【0033】本発明に於いて好適に用いられる一重項酸素消光剤としては、 Ni^{2+} と有機配位子との錯体、コバルト(III)-トリス-ジ-n-ブチルジチオカルバメート、鉄(III)-ジイソプロピルジチオカルバメートおよびコバルト(II)-ジイソプロピルジチオカルバメート等を挙げることができる。これらの一重項酸素消光剤の中でも、特に Ni^{2+} と有機配位子との錯体が好ましい。このような錯体を具体的に示すと、例えば下記のとおりである。

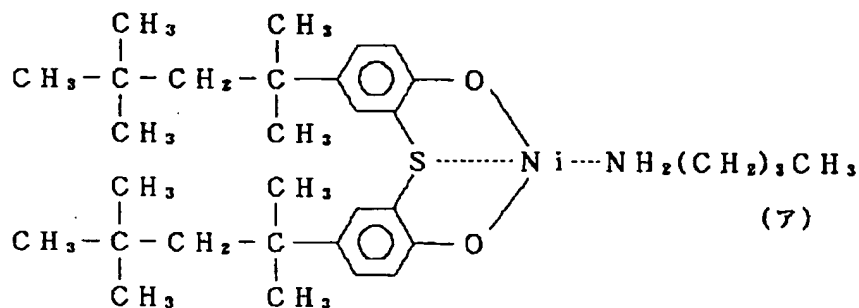
【0034】・〔2, 2-チオビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノラト)〕ブチルアミン〕ニッケル

【0035】

11

12

【化14】

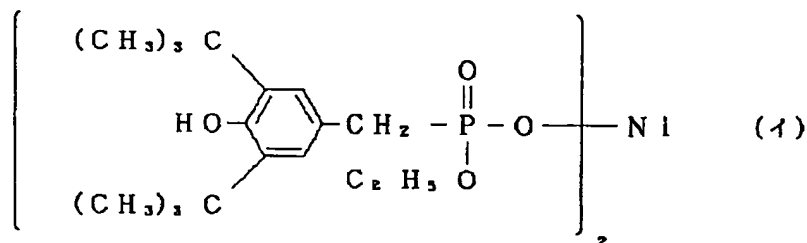


【0036】・ニッケル-ビス〔O-エチル(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)〕ホスフォネート

*【0037】

【化15】

*

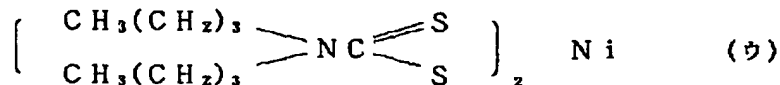


【0038】・ニッケル-ジブチルジチオカルバメート

※【化16】

【0039】

※

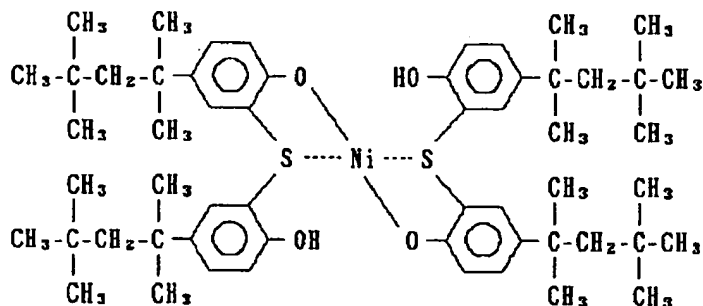


【0040】・ビス〔2,2'-チオビス-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノラト〕ニッケル

★【0041】

【化17】

★30



(エ)

【0042】その他、フェロコーポレーション社からUV-チェックAM105、UV-チェックM126およびUV-チェックAM205の商品名で市販されているNi錯体を挙げる事ができる。

ンダードアミン光安定剤を具体的に例示すると次のとおりである。

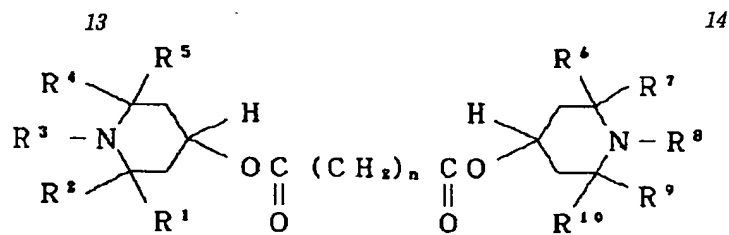
【0044】

【化18】

【0043】また、紫外線安定剤として好適な前記のヒ

(8)

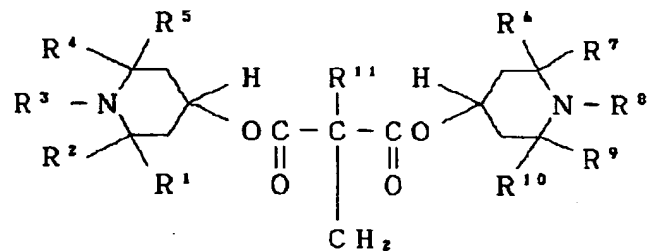
特開平5-32965



(才)

[0045]

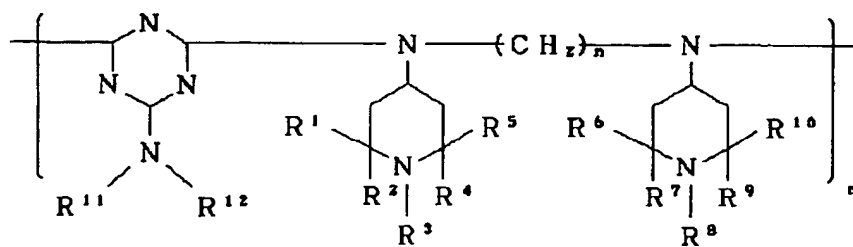
[化19]



(カ)

[0046]

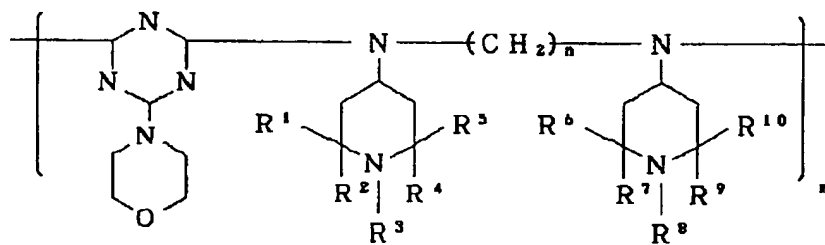
[化20]



(キ)

[0047]

[化21]



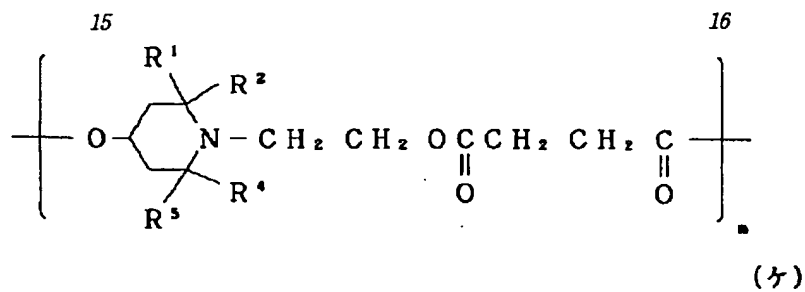
(ク)

[0048]

[化22]

(9)

特開平5-32965



[0049]

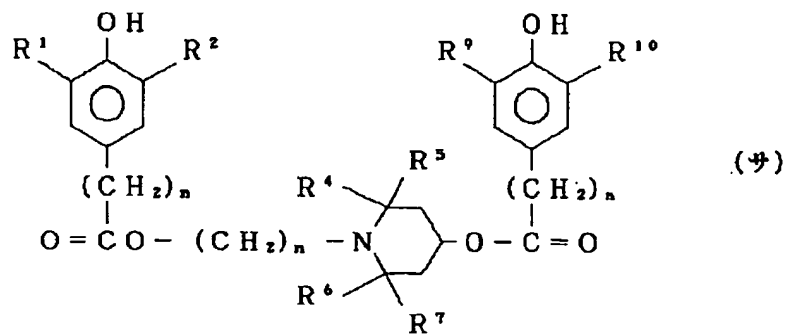
[化23]

 $(\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{N}_4)_n$

(コ)

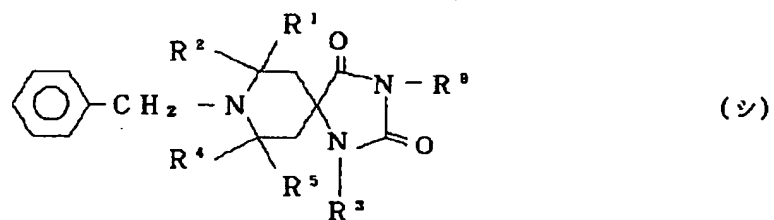
[0050]

[化24]



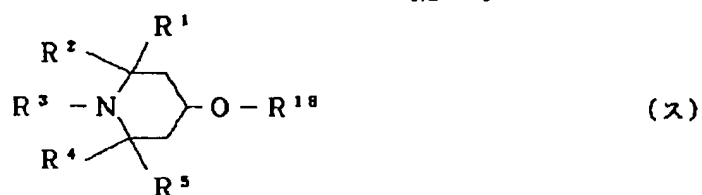
[0051]

[化25]



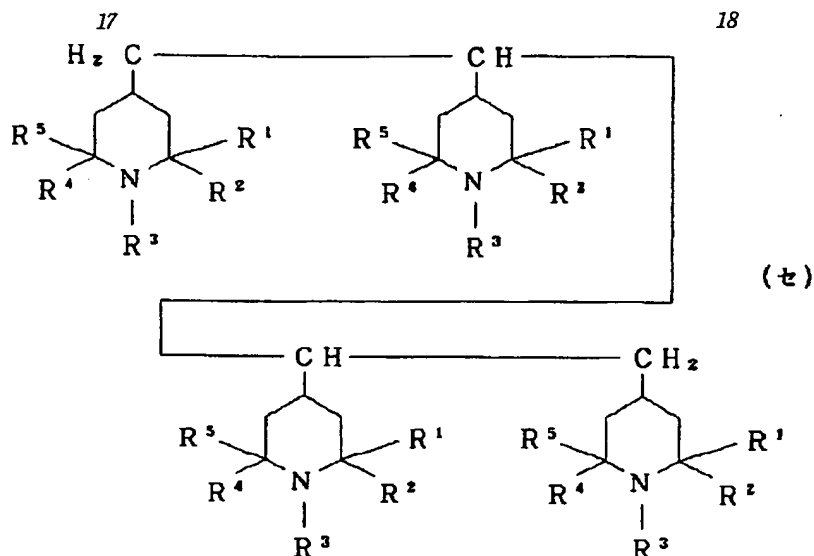
[0052]

[化26]



[0053]

[化27]



【0054】(但し、上記式(オ)、(カ)、(キ)、(ク)、(ケ)、(コ)、(サ)、(シ)、(ス)及び(セ)中、 R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{16} , R^{16} 及び R^{17} はアルキル基であり、 R^3 及び R^8 は水素原子又はアルキル基であり、 R^{18} はベンゾイル基、アクリロイル基又はメタクリロイル基であり、 m 及び n は、正の整数である。) 上記(オ)、(カ)、(キ)、(ク)、(ケ)、(コ)、(サ)、(シ)、(ス)及び(セ)中、アルキル基としては、炭素数に特に制限されないが、一般にはこれらの化合物の入手の容易さ等の理由か*

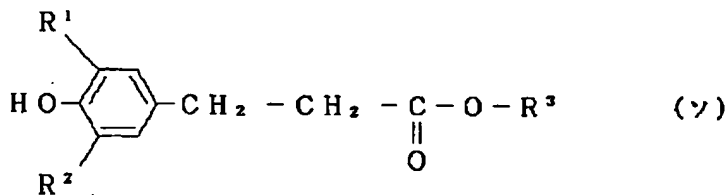
*ら1~12の範囲であることが好ましい。

【0055】さらに、ヒンダードアミン光安定剤としては、住友化学(株)製のスミソープ(Sumisorb) LS-2000及びLS-2001(いずれも商品名)等を挙げることができる。

【0056】また、紫外線安定剤として好適な前記ヒンダードフェノール酸化防止剤を具体的に例示すると次のとおりである。

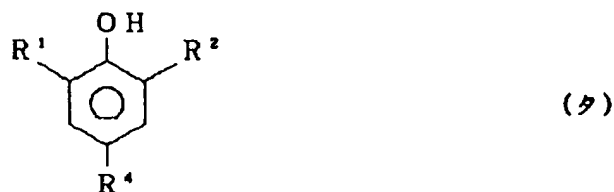
【0057】

【化28】



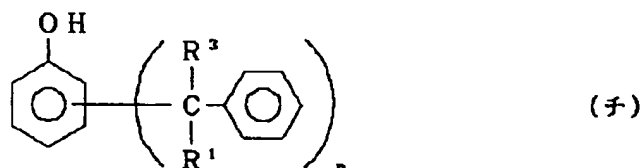
【0058】

【化29】



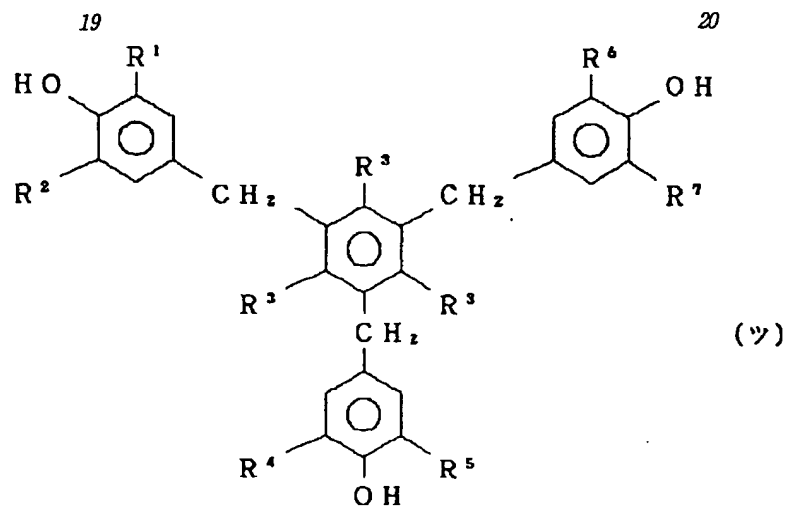
【0059】

【化30】

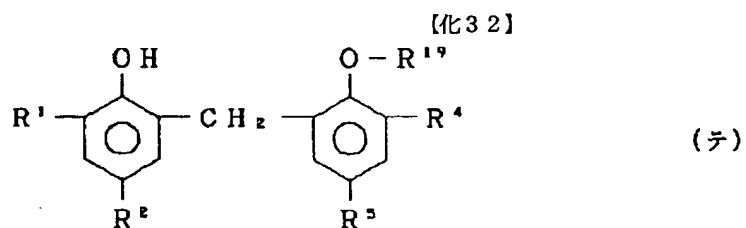


【0060】

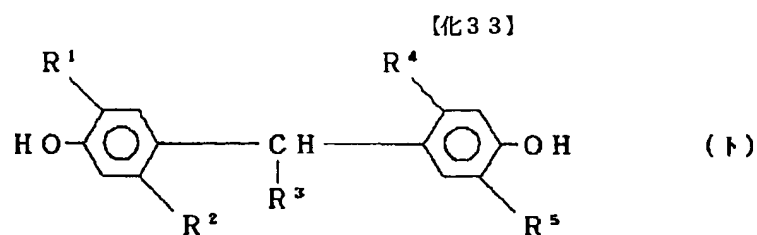
【化31】



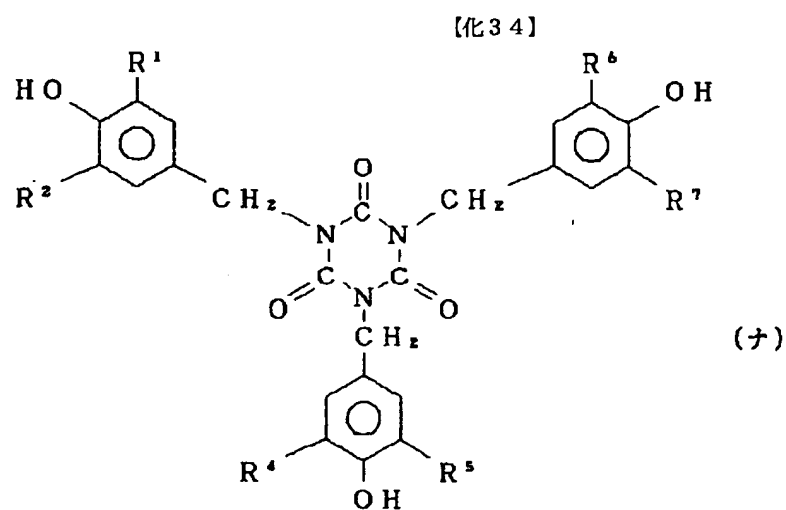
[0061]



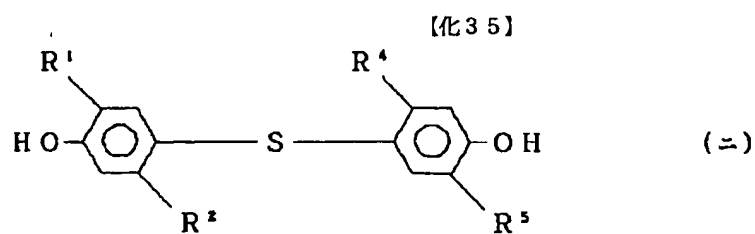
[0062]



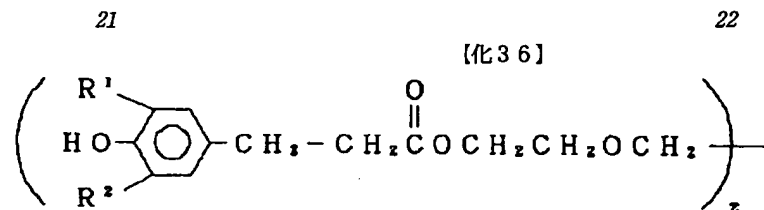
[0063]



[0064]

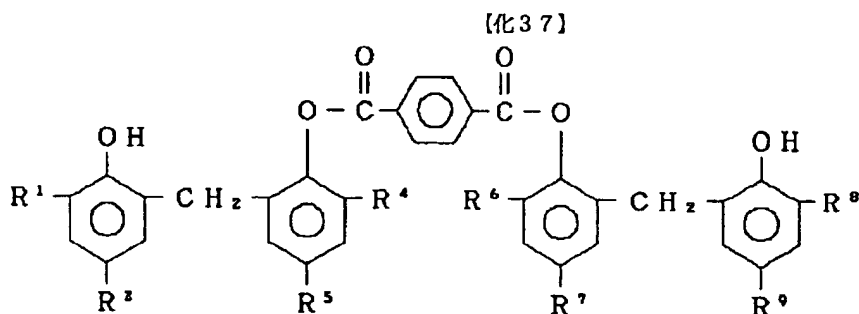


[0065]



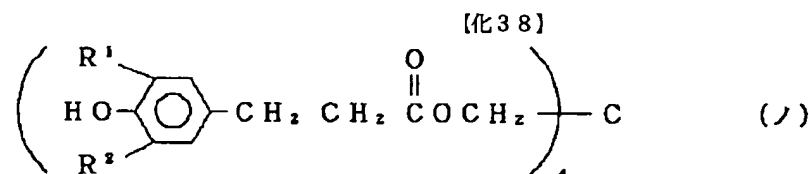
(ヌ)

[0066]

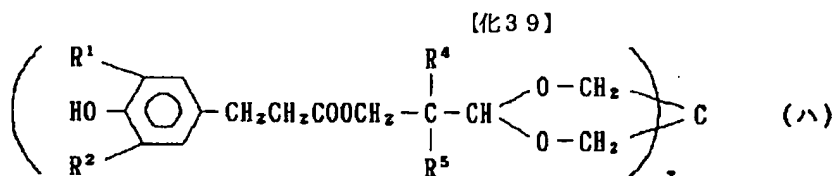


(ネ)

[0067]



[0068]



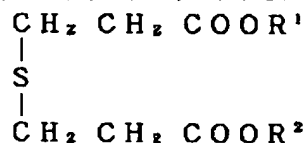
[0069] (但し、上記式(ソ)、(タ)、(チ)、(ツ)、(テ)、(ト)、(ナ)、(ニ)、(ヌ)、(ネ)、(ノ)及び(ハ)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 はアルキル基であり、 R^3 は水素又はアルキル基であり、 R^{10} は水素原子、アルキル基又はアクリロイル基であり、 n は正の整数である。) 上記(ソ)、(タ)、(チ)、(ツ)、(テ)、(ト)、(ナ)、(ニ)、(ヌ)、(ネ)、(ノ)及び*

(ハ)中、アルキル基としては、炭素数に特に制限されないが、一般には、これらの化合物の入手の容易さ等の理由から、1~20の範囲であることが好ましい。

[0070] また、紫外線安定剤として好適な前記イオウ系2次酸化防止剤を具体的に例示すると次のとおりである。

[0071]

[化40]



(ヒ)

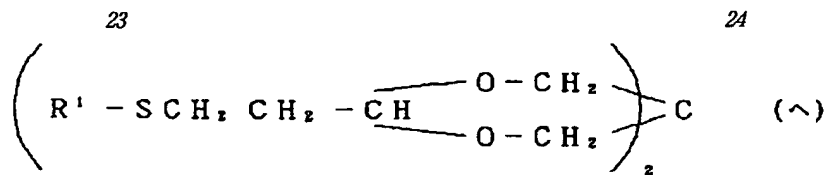
[0072]

[化41]



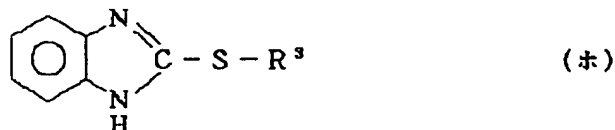
[0073]

[化42]



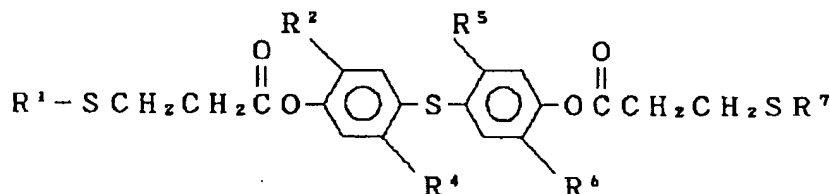
【0074】

【化43】



【0075】

【化44】



(マ)

【0076】(但し、上式(ヒ)、(フ)、(ヘ)、(ホ)及び(マ)中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はアルキル基であり、 R^3 は水素原子又はアルキル基である。)上記(ヒ)、(フ)、(ヘ)、(ホ)及び(マ)中、アルキル基としては、炭素数に特に制限されないが、一般には、これら化合物の入手の容易さ等の理由から1~20の範囲であることが好ましい。

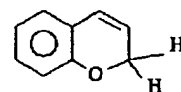
【0077】前記した、スピロオキサジン化合物と紫外線安定剤との配合割合は、スピロオキサジン化合物100重量部に対して、紫外線安定剤が0.01~1000重量部の範囲である。紫外線安定剤が0.01重量部未満の場合には、フォトクロミック性の繰り返し耐久性の改善効果がほとんど認められず、10000重量部を越える場合には、後述する樹脂中にフォトクロミック組成物を分散させたときに樹脂の成形が困難になるため好ましくない。特に、得られるフォトクロミック組成物のフォトクロミック性の点からは、紫外線安定剤は50~500重量部の範囲であることが好ましい。

【0078】本発明においては、上記のフォトクロミック組成物に、クロメン又はその誘導体を加えることにより、一般式【I】で示されるスピロオキサジン化合物単独では得ることのできなかった様々な中間色に発色させることができる。しかも、長期の使用によってもスピロオキサジン化合物及びクロメン又はその誘導体の混合により得られる混合色の色調の変化が小さいフォトクロミック組成物を得ることができる。

【0079】クロメンは、下記式

【0080】

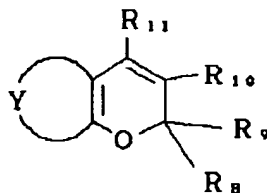
【化45】



【0081】で示される化合物である。また、クロメン誘導体は、上記のクロメンの骨格を有する化合物が何ら制限なく採用される。本発明においては、特に下記式【II】で示されるクロメン誘導体が優れたフォトクロミック性を有するために好適に用いられる。

【0082】

【化46】



【II】

【0083】(但し、

【0084】

【化47】

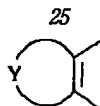


【0085】は、夫々置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基であり、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は、夫々同種又は異種の水素原子、炭化水素基、置換アミノ基、又は飽和複素環基であり、 R_8 及び R_9 は一緒になって環を形成していてもよい。)上記一般式【II】中、

【0086】

【化48】

50



【0087】で示される基は、夫々置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は不飽和複素環基である。上記芳香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナ*

R₁₄

-R₁₂-X-R₁₃, (但し、R₁₂はアルキレン基又は-(O-R₁₅)_n- (但し

、R₁₅はアルキレン基であり、nは正の整数である。) 10※基であり、Xは

であり、R₁₃及びR₁₄は、夫々同種又は異種のアルキル※

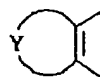
O- O-
| |
-N-, -P-, -P-O-又は-O-P-O-である。) 、フェニル基又はチ

エンル基、フリル基若しくはピロリル基等の複素環基が1個又は2個以上置換していてもよい。

【0088】また、

【0089】

【化49】



【0090】で示される上記の不飽和複素環基としては、酸素、イオウ、窒素原子を含む5員環、6員環またはこれらにベンゼン環が縮合した複素環基が挙げられる。具体的には、ピリジン環、キノリン環、ピロール環等の含窒素複素環；フラン環、ベンゾフラン環等の含酸素複素環；チオフェン環、ベンゾチオフェン環等の含イオウ複素環等から誘導される2価の複素環基が挙げられる。さらに、これらの不飽和複素環基に、前記した芳香族炭化水素基の説明で述べた置換基が置換した置換不飽和複素環基も、本発明に於いて何ら制限なく採用される。

【0091】さらに、前記一般式(II)中、R₈、R₉、R₁₀及びR₁₁で示される基は、夫々同種又は異種の水素原子、炭化水素基、置換アミノ基又は飽和複素環基である。上記の炭化水素基は、既述のスピロオキサジン化合物について説明した炭化水素基の他、シクロベンチル基、シクロヘキシル基及びシクロヘプチル基等のシクロアルキル基を採用することができる。

【0092】また、上記の置換アミノ基は、アミノ基の少くとも一方の水素原子がアルキル基で置換された基が好適である。上記のアルキル基としては、既述のスピロオキサジン化合物について説明したアルキル基を採用することができる。

【0093】さらに、上記の飽和複素環基は、酸素、イオウ、窒素原子を含む5員環または6員環から誘導された1価の基を挙げることができる。具体的には、ピペリジン環、ピロリジン環等の含窒素飽和複素環；オキサラン環、オキサン環等の含酸素飽和複素環；チオラン環、

26

*フタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等のベンゼン環1個またはその2~4個の縮合環から誘導される2価の基が挙げられる。また、上記の芳香族炭化水素基に水酸基、ニトロ基、シアノ基、フルオロアルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、-R₁₂-S-R₁₃、

チアン環等の含イオウ飽和複素環；モルホリン環等の窒素と酸素を含む飽和複素環等をあげることができる。

【0094】前記一般式(II)中、R₈及びR₉は、一緒になって環を形成していてもよい。この場合の環は、飽和炭化水素環が好適であり、シクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカンから誘導される2価の基が特に好ましい。これらの基を具体的に例示すると、例えば、ノルボルニリデン基、ビスシクロ〔3.3.1〕9-ノリリデン基、アダマンチリデン基等を挙げることができる。

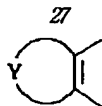
【0095】また、上記した環に置換基が置換していてもよい。

【0096】その置換基の具体例としては、例えば、ヒドロキシ基；メチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の置換アミノ基；メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；ベンジルオキシ基等の炭素数7~15のアラルコキシ基；フェノキシ基、1-ナフトキシ基等の炭素数6~16のアリールオキシ基；メチル基、エチル基、tert-ブチル基等の炭素数1~4の低級アルキル基；フッ素、塩素、シウ素等のハロゲン原子；シアノ基；カルボキシ基；エトキシカルボニル基等の炭素数2~10のアルコキシカルボニル基；トリフルオロメチル基等の炭素数1または2のハロゲン置換アルキル基；ニトロ基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられ、また、これらの置換基は1置換体として含まれるもののみならず、2置換以上の複数個の置換基を有する多置換体として含まれてもよく、さらには多置換体における置換基は同種であっても、異種であっても何ら支障はなく、置換基の位置については目的あるいは用途に応じて変えられる。

【0097】前記したクロメン又はその誘導体の中でも、前記一般式(II)中の

【0098】

【化50】



【0099】が、二環以上の縮合環であることが発色濃度が高いために好ましい。中でもクロメン骨格の7, 8位に環が縮合した化合物がより好ましい。また、前記一般式【II】において、R₁及びR₂が一緒になって環を形成している場合は、クロメン骨格の5, 6位に環が縮合した化合物も好適に用いられる。

【0100】本発明において好適に用い得るクロメン誘導体を具体的に例示すれば、次のとおりである。

- 【0101】(1) スピロ〔ノルボルナン-2, 2'-〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕
- (2) スピロ〔ビシクロ〔3. 3. 1〕ノナン-9, 2'-〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕
- (3) 4'-メチルスピロ〔ビシクロ〔3. 3. 1〕ノナン-9, 2'-〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕
- (4) 3'-メチルスピロ〔ノルボルナン-2, 2'-〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕
- (5) 2, 2-ジメチル-7-オクトキシ〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン
- (6) スピロ〔トリシクロ〔3. 3. 1. 1^{3,7}〕デカン-2, 2'-〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕
- (7) 2, 2-ジメチル-6-オクタデシル〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン
- (8) スピロ〔ノルボルナン-2, 2'-〔2H〕ナフト〔1, 2-h〕クロメン〕
- (9) 2, 2-ジメチル-7-(エチルチオヘキシル)オキシ〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン
- (10) 6-クロロ-2, 2-ジメチル-7-(ジプロピルホスホノヘキシル)オキシ〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン
- (11) 2, 2-ジメチル〔2H〕ピリド〔2, 3-h〕クロメン
- (12) 7-メトキシ-2, 2-ジメチル〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン
- (13) 7-(ジエチルアミノオクチル)-2, 2-ジメチル〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン
- (14) 7-メトキシスピロ〔ノルボルナン-2, 2'-〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕

本発明においては、前記したスピロオキサジン化合物と、クロメン又はその誘導体の混合割合は目的とする色調に応じて任意に選択し得るが、ブラウン、グレー、アンバー等の色調に調整するためには、一般にはスピロオキサジン化合物100重量部に対して、クロメン又はその誘導体を1~5000重量部、好ましくは5~500重量部、さらに好ましくは10~300重量部とすることが好適である。

【0102】本発明のフォトクロミック組成物は、有機溶媒中に分散させることにより、装飾等の用途に用い得

るフォトクロミック流体とすることができる。また、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の重合体中に本発明のフォトクロミック組成物を分散させることにより、フォトクロミックガラスやフォトクロミックレンズ等の成形体を得ることができる。

【0103】熱可塑性樹脂としては、スピロオキサジン化合物及び紫外線安定剤を均一に分散させ得るものであればよく、光学的に好ましくは例えば、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート等を挙げることができる。

【0104】本発明のフォトクロミック組成物の熱可塑性樹脂中への分散は、熱可塑性樹脂の合成、即ち、重合をフォトクロミック組成物の存在下に行なう方法、または熱可塑性樹脂とフォトクロミック組成物とを熱可塑性樹脂の熔融温度以上で熔融混練する方法が挙げられる。

【0105】次に熱硬化性樹脂としては、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート等の多価アクリル酸及び多価メタクリル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシコハク酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリルカーボネート等の多価アリル化合物；1, 2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン、ビス(2-アクリロイルチオエチル)エーテル、1, 4-ビス(メタクリロイルチオメチル)ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エステル化合物；ジビニルベンゼン等のラジカル重合性多官能単量体の重合体をあげることができる。

【0106】また、これらの各単量体とアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロルスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、プロモスチレン等のビニル化合物等のラジカル重合性単官能単量体との共重合体があげられる。

【0107】さらにはエタンジチオール、プロパントリオール、ヘキサンジチオール、ペンタエリスリトールテ

トラキスチオグリコレート、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル等の多価チオール化合物と前記のラジカル重合性多官能単量体との付加重合体；ジフェニルエタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物とエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA等の多価アルコール化合物又は前記した多価チオール化合物との付加重合体等があげられる。これらの原料モノマーは1種又は2種以上を混合して使用できる。

【0108】上記した熱硬化性樹脂中へのフォトクロミック組成物の分散は、熱硬化性樹脂の原料モノマーとフォトクロミック組成物とを混合したのちに重合する方法が一般に採用される。

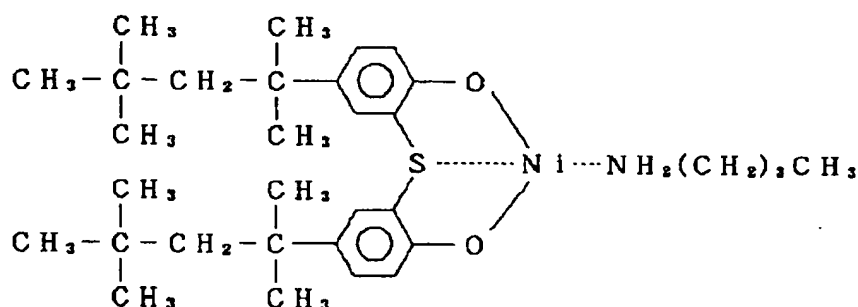
【0109】このような重合体に分散させる本発明のフォトクロミック組成物の添加量は、該重合体100重量部に対して0.001~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

【0110】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のフォトクロミック組成物は、特に各種の樹脂に均一に分散することによって、太陽光もしくは水銀灯の光のような紫外線を含む光で無色から着色した形態に変化し、その変化が可逆的で優れた調光性を有している。また、本発明は、スピロオキサジン化合物と紫外線安定剤とを併用することにより、着色濃度を低下させずにフォトクロミック性の繰返し耐久性を飛躍的に向上させることに成功し*

・シアソープ(Cyasorb) UV1084

(商品名：アメリカンサイアナミド社製)



【0117】

【化52】

*たものである。

【0111】さらに、クロメン又はその誘導体を加えることによって、前記スピロオキサジン化合物単独では得られなかった中間色に発色させることが可能となり、特にグレー、ブラウン、アンバー等のフォトクロミックレンズに要求される中間色を容易に得ることができる。

【0112】しかも、紫外線安定剤によってスピロオキサジン化合物とクロメン又はその誘導体のフォトクロミック性の耐久性が向上し、長期の使用によってもこれら2種の化合物の混合による混合色の色調の変化が小さいフォトクロミック組成物を得ることができる。

【0113】従って、本発明のフォトクロミック組成物は広範囲の分野に利用でき、例えば、銀塩感光材料に代る各種の記録記憶材、複写材料、印刷用感光体、陰極線管用記録材料、レーザー用感光材料などの種々の記録材料として利用できる。その他、本発明のフォトクロミック組成物はフォトクロミックレンズ材料、光学フィルター材料、ディスプレイ材料、光量計、装飾などの材料としても利用できる。

20 【0114】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中の「部」は「重量部」である。

【0115】以下の実施例で使用した紫外線安定剤は下記の化合物である。

【0116】

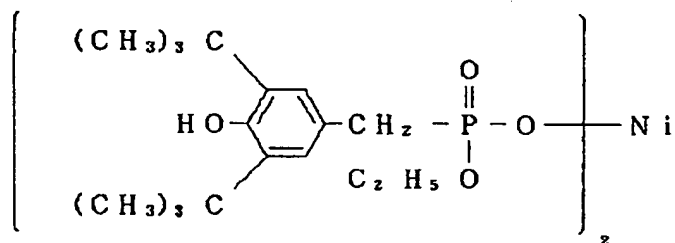
【化51】

31

32

・イルガスタブ (I r g a s t a b) 2002

(商品名: チバガイギー社製)

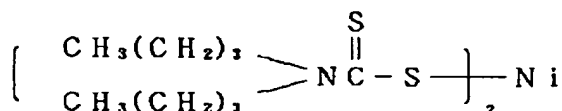


[0118]

【化53】

・ライレックス (R y l e x) NBC

(商品名: デュポン社製)

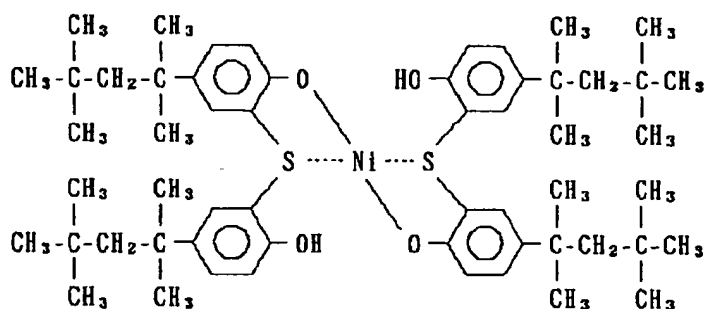


[0119]

【化54】

・UV-チェック (C h e k) AM101

(商品名: フェロコーポレーション社製)

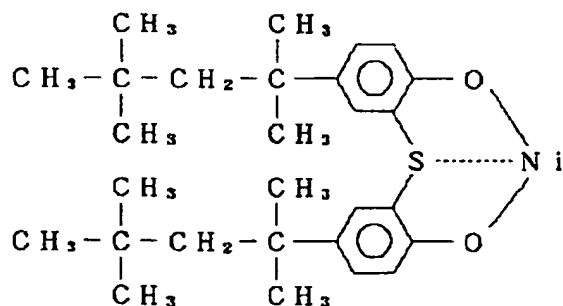


[0120]

【化55】

・UV-チェック (C h e k) AM105

(商品名: フェロコーポレーション社製)

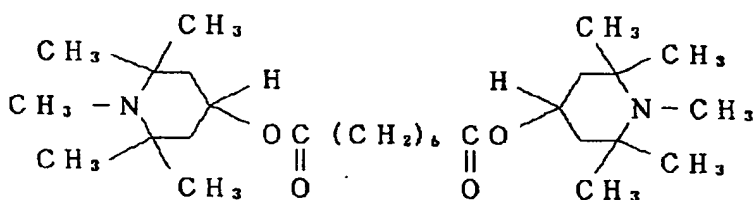


[0121]

50 【化56】

・チヌビン (Tinuvin) 765

(商品名: チバガイギー社製)

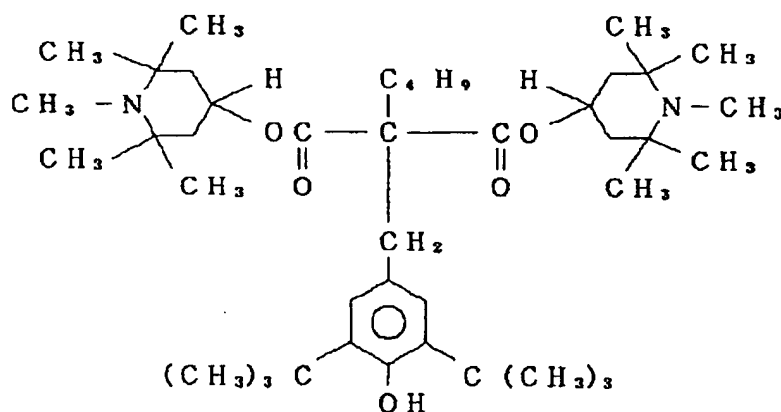


[0122]

【化57】

・チヌビン (Tinuvin) 144

(商品名: チバガイギー社製)

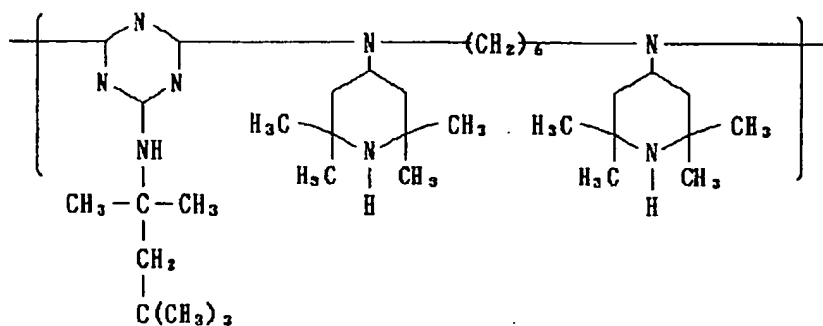


[0123]

30 【化58】

・キマソープ (Chimassorb) 944

(商品名: チバガイギー社製)



[0124]

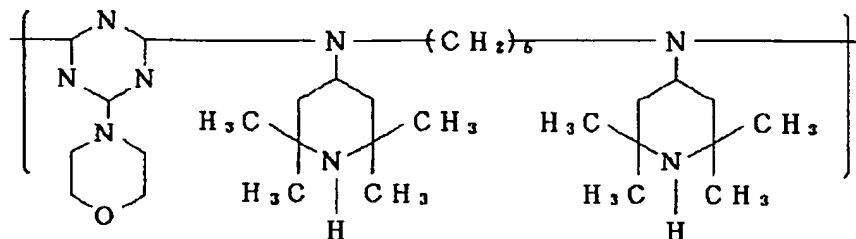
【化59】

35

36

・シアソープ (Cyasorb) 3346

(商品名: アメリカンサイアナミド社製)

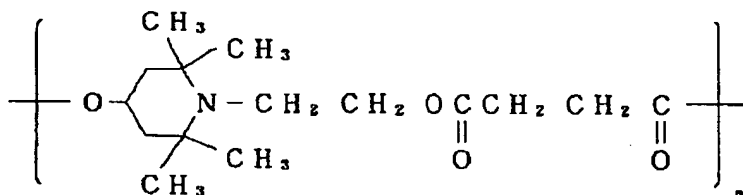


[0125]

[化60]

・チヌビン (Tinuvin) 622

(商品名: チバガイギー社製)



[0126]

[化63]

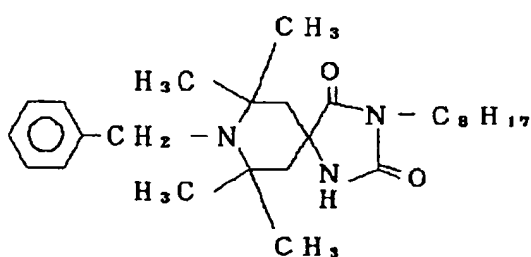
[化61]

・マーク (MARK) LA-82

・サノール LS-1114

(商品名: アデカ・アーガス社製)

(商品名: 三共社製)



[0127]

[0129]

[化62]

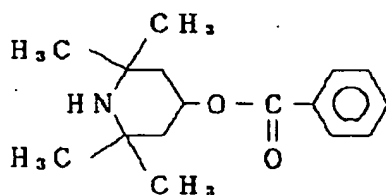
[化64]

・サノール LS-744

・マーク (MARK) LA-87

(商品名: 三共社製)

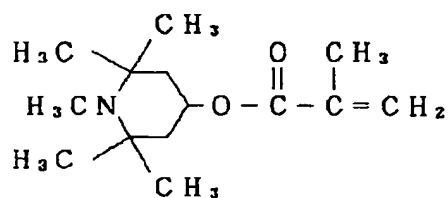
(商品名: アデカ・アーガス社製)



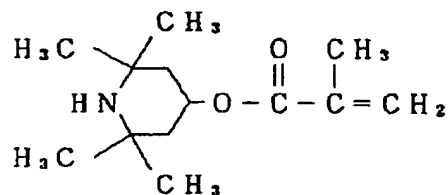
[0128]

[0130]

50 [化65]



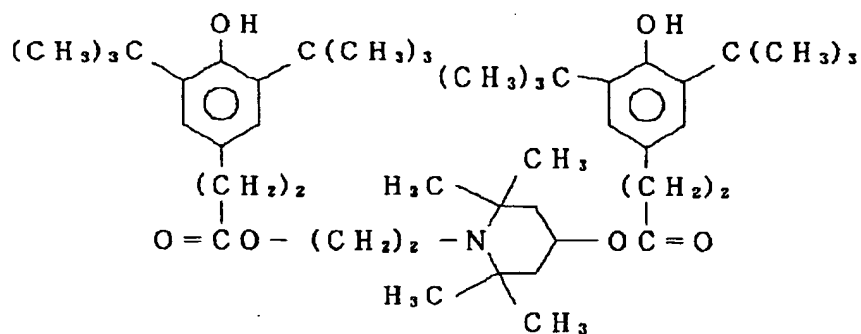
30



40

・サノール LS-2626

(商品名:三共(株)社製)

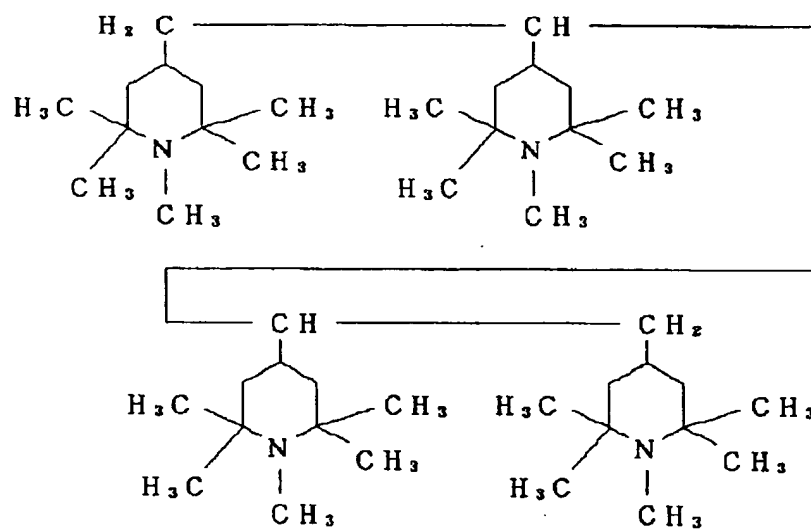


【0131】

【化66】

・マーク LA-52

(商品名:旭電化社製)

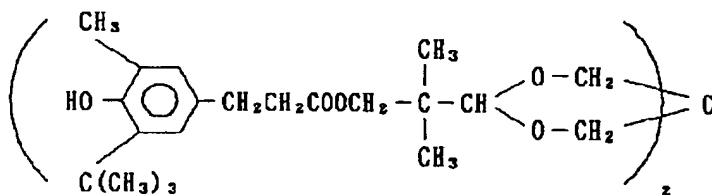


【0132】

【化67】

・スミライザー GA-80

(商品名:住友化学社製)



【0133】

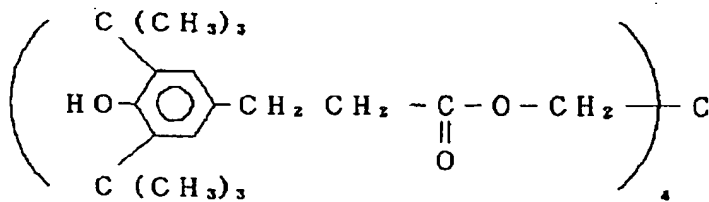
【化68】

39

40

・イルガノックス 1010

(商品名: チバガイギー社製)

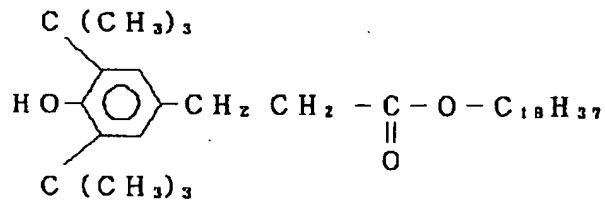


[0134]

[化69]

・マーク (MARK) AO-50

(商品名: アデカ・アーガス社製)

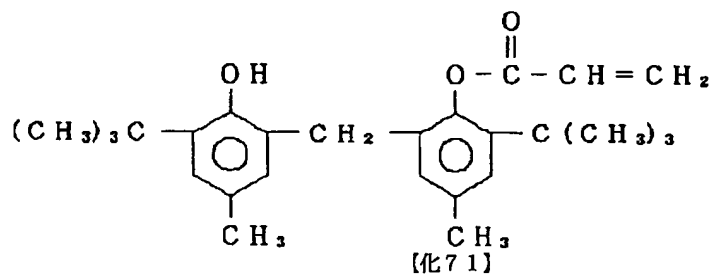


[0135]

[化70]

・スミライザー GM

(商品名: 住友化学社製)

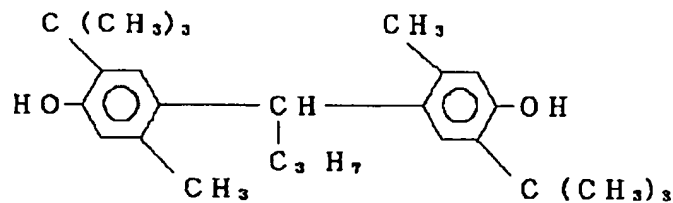


[0136]

[化71]

・スミライザー BBM-S

(商品名: 住友化学社製)



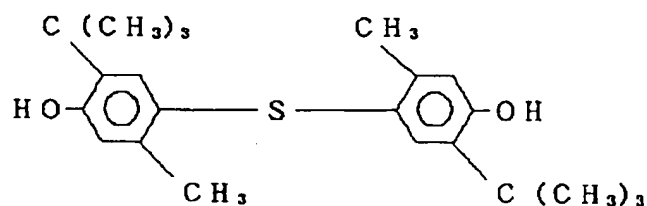
[0137]

[化72]

41

・スミライザー WX-R

(商品名：住友化学社製)



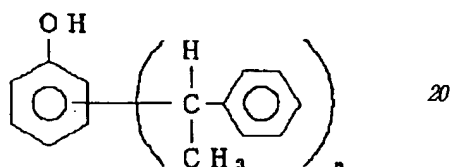
42

[0138]

[化73]

・スミライザー S

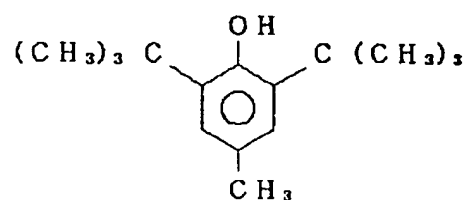
(商品名：住友化学社製)



20

* ・スミライザー BHT

(商品名：住友化学社製)



[0139]

[化74]

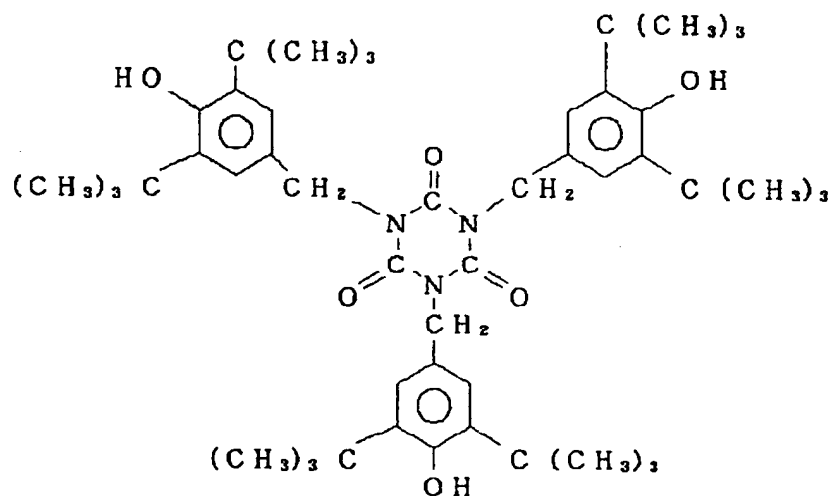
[0140]

[化75]

*

・マーク (MARK) AO-20

(商品名：アデカ・アーガス社製)

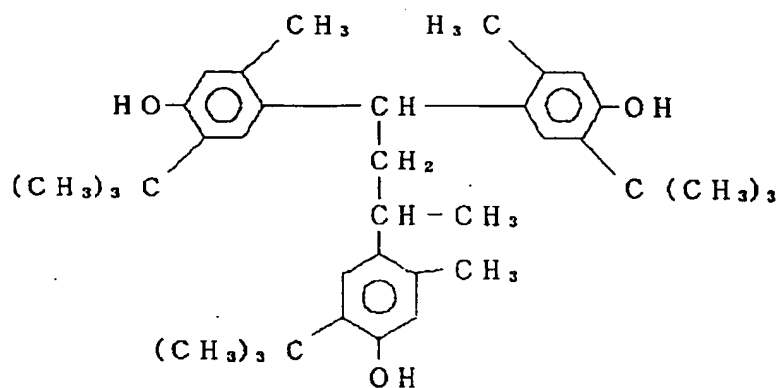


[0141]

[化76]

・マーク (MARK) AO-30

(商品名: アデカ・アーガス社製)

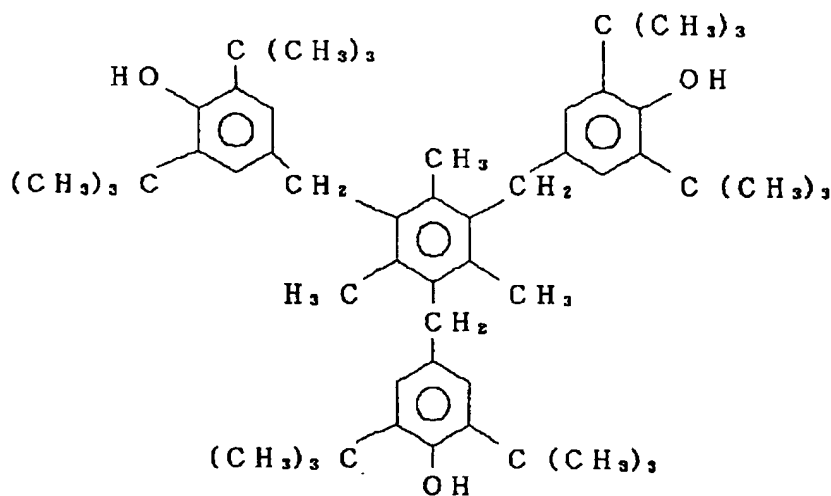


[0142]

[化77]

・マーク (MARK) AO-330

(商品名: アデカ・アーガス社製)

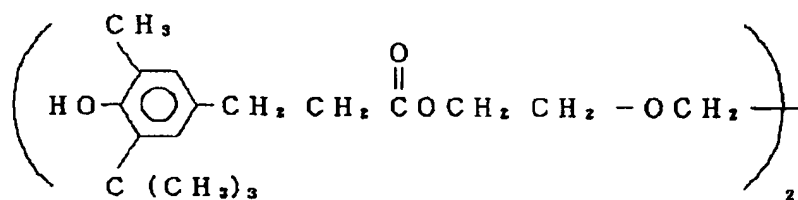


[0143]

[化78]

・イルガノックス (Irganox) 245

(商品名: チバガイギー社製)



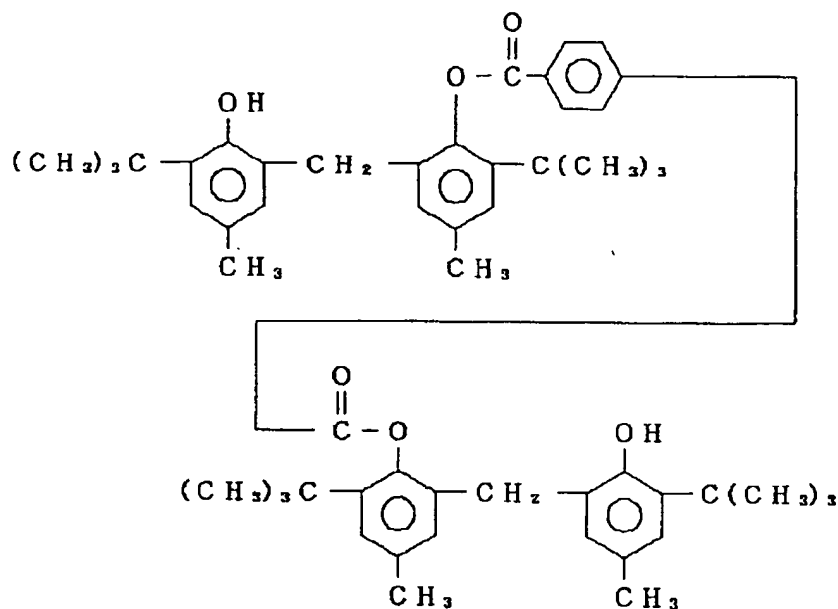
[0144]

[化79]

・アンチオキシダント (Antioxidant)

HPM-12

(商品名: S. F. O. S社製)

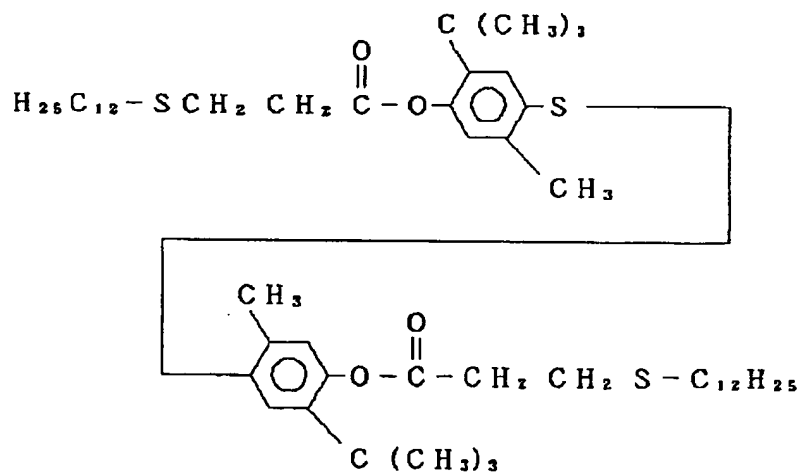


[0145]

【化80】

・マーク (MARK) AO-23

(商品名: アデカ・アーガス社製)



[0146]

【化81】

・スミライザー TP-D

(商品名: 住友化学製)

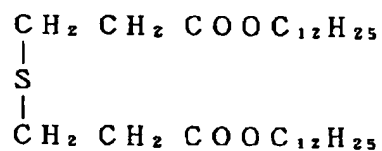


【0147】

【化82】

・スミライザー TPL-R

(商品名：住友化学製)



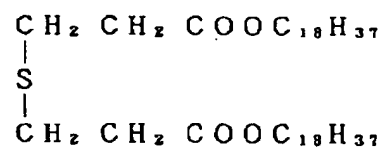
10

【0148】

【化83】

・スミライザー TPS

(商品名：住友化学製)

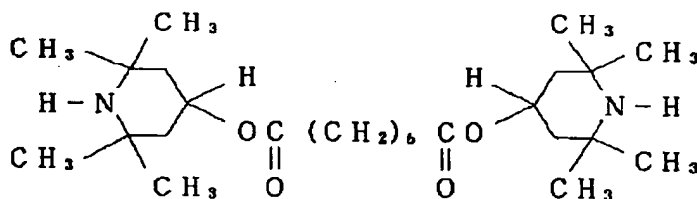


20

*

・サノール LS-770

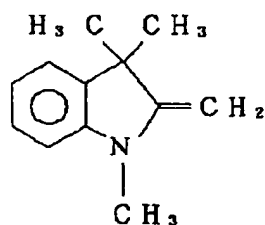
(商品名：三共社製)



【0151】製造例1

【0152】

【化86】



【0153】1.73g (0.01mol) と、

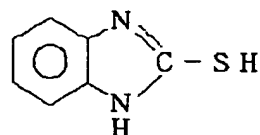
【0154】

* 【0149】

【化84】

・スミライザー MB

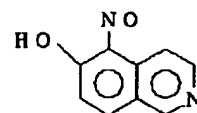
(商品名：住友化学社製)



【0150】

【化85】

【化87】



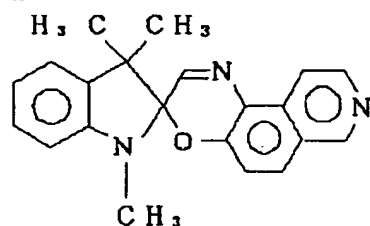
【0155】1.74g (0.01mol) とをエチル
40 アルコール100mlに溶解し、2時間還流した。反応
後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィー
で精製することにより、下記式のスピロオキサジン化
合物1.8gを得た。

【0156】

【化88】

49

50



(1)

【0157】この化合物の元素分析値は、C 76.5 8%, H 5.78%, N 12.75%, O 4.8 9%であって、 $C_{12}H_{13}N_3O$ に対するC 76.59 10 %、H 5.78%, N 12.77%, O 4.86 %に極めてよく一致した。

【0158】また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 6.58~9.10 ppm付近にキノリン環のプロトン、インドリン環のプロトン、オキサジン環のプロトンに基づく10Hのスペクトル、 δ 3.26 ppm付近に $>N-CH_3$ 結合のプロトンに基づく3Hのスペクトル、 δ 1.35 ppm付近にメチル基のプロトンに基づく6Hのスペクトルを示した。

【0159】さらに ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 100~160 ppm付近にインドリンのベンゼン環、キノリン環およびオキサジン環の炭素に基づくスペクトル、 δ 99 ppm付近にスピロ炭素に基づくスペクトル、20~30 ppm付近にメチル基の炭素に基づくスペクトルを示した。

【0160】また、赤外吸収スペクトル (IR) を測定したところ、 1620 cm^{-1} 付近に $C=N$ 結合、 1480 cm^{-1} 付近に芳香族 $C-H$ 結合、 1250 cm^{-1} 付近にエーテル結合のスペクトル吸収が現れた。

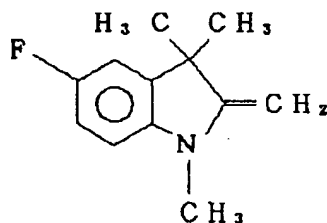
【0161】上記の結果から単離生成物は、上記構造式 (1) で示される化合物であることを確認した。

【0162】製造例2

*下記化合物

【0163】

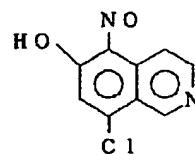
【化89】



【0164】1.9 g (0.01 mol) と下記化合物

【0165】

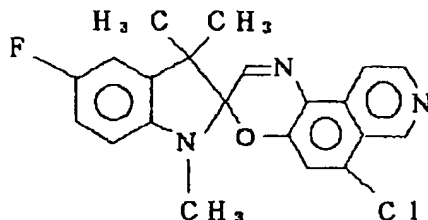
【化90】



【0166】2.08 g (0.01 mol) とを、エチルアルコール50mlに溶解し、2時間加熱還流した。反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーで精製することにより下記式のスピロオキサジン化合物800mgを得た。

【0167】

【化91】



(2)

【0168】この化合物の元素分析値は、C 66.0 4%, H 4.43%, N 11.03%, O 4.2 4%, F 4.97%, Cl 9.29%であり、 $C_{21}H_{17}N_3OFC1$ に対する計算値であるC 66.06 %, H 4.45%, N 11.01%, O 4.1 9, F 4.98%, Cl 9.31%に極めてよく一致した。

【0169】また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 6.2~9.1 ppm付近にキノリン環のプロトン、インドリン環のプロトン、およびオキサジン環のプロトンに基づく8Hのスペクトル、 δ 3.4

ppm付近に $>N-CH_3$ 結合のプロトンに基づく3Hのスペクトル、 δ 1.32~1.47 ppm付近にメチル基のプロトンに基づく6Hのスペクトルを示した。

【0170】また、赤外吸収スペクトル (IR) を測定したところ、 1620 cm^{-1} 付近に $C=N$ 結合、 1480 cm^{-1} 付近に芳香族 $C-H$ 結合、 1250 cm^{-1} 付近にエーテル結合のスペクトル吸収が現れた。

【0171】上記の結果から単離精製物は、上記構造式 (2) で示される化合物であることを確認した。

【0172】製造例3~27

製造例1~2と同様にして表1に示したスピロオキサジン

ン化合物を合成した。

【0173】得られた生成物について、製造例1と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表1に示*

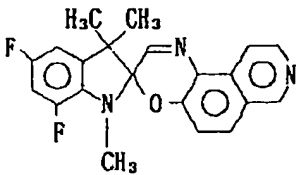
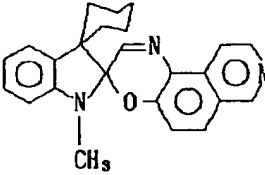
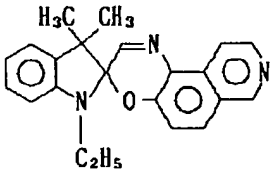
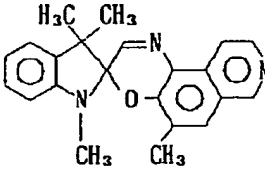
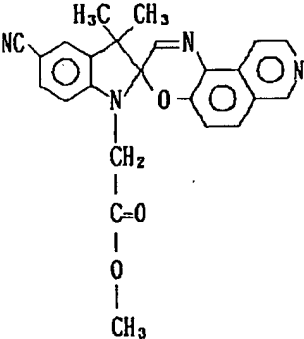
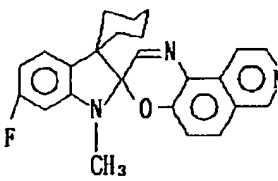
表

*す構造式で示される化合物であることを確認した。

【0174】

【表1】

1

化合物 No.	スピロオキサジン化合物	化合物 No.	スピロオキサジン化合物
3		6	
4		7	
5		8	

【0175】

【表2】

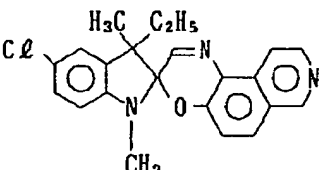
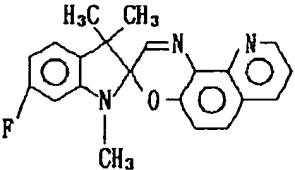
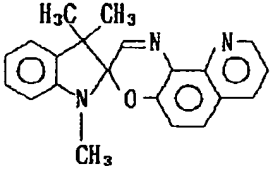
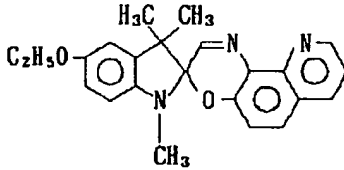
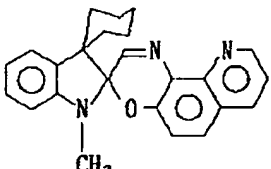
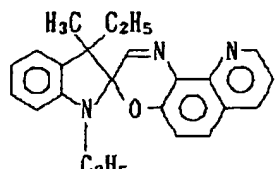
表 1 (つづき)

化合物 No.	スピロオキサジン化合物	化合物 No.	スピロオキサジン化合物
9		12	
10		13	
11		14	

【0176】

40 【表3】

表 1 (つづき)

化合物 No.	スピロオキサジン化合物	化合物 No.	スピロオキサジン化合物
15		18	
16		19	
17		20	

【0177】

40 【表4】

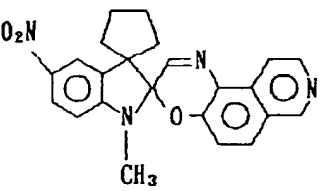
表 1 (つづき)

化合物 No.	スピロオキサジン化合物	化合物 No.	スピロオキサジン化合物
2 1		2 4	
2 2		2 5	
2 3		2 6	

【0178】

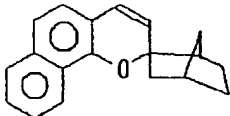
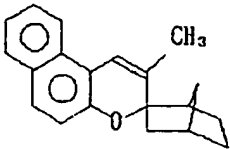
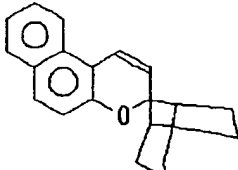
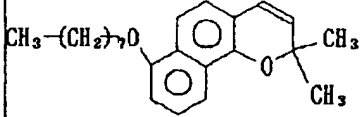
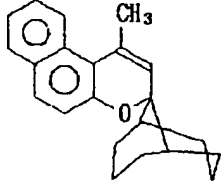
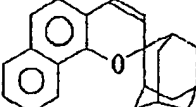
40 【表5】

表 1 (つづき)

化合物 No.	スピロオキサジン化合物	化合物 No.	スピロオキサジン化合物
27			

【0179】また、以下の実施例で使用了クロメン誘 40 【0180】
導体を表2に示した。 【表6】

表 2

化合物 No.	クロメン誘導体	化合物 No.	クロメン誘導体
28		31	
29		32	
30		33	

【0181】

【表7】

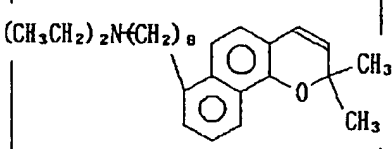
表 2

化合物 No.	クロメン誘導体	化合物 No.	クロメン誘導体
34		37	
35		38	
36		39	

【0 1 8 2】

【表 8】

表 2

化合物 No.	クロメン誘導体	化合物 No.	クロメン誘導体
40			

【0183】実施例1

メチルメタクリレート100部に製造例1のスピロオキサジン化合物及び紫外線安定剤としてサノールLS-770をそれぞれ0.2部ずつ加え、ラジカル重合開始剤としてパーブチルND1部を添加し、十分に混合した。

【0184】この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体とから成るガスケットで構成された鋳型の中へ注入し、注型重合を行った。重合は、空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐々に温度を上げて行き、90℃に2時間保持した。重合終了後、鋳型を空気炉から取出し、放冷後、重合体を鋳型のガラスからとりはずした。得られた成形品をスガ試験機株式会社製のキセノンロングライフフェードメーターFAL-25AX-HCにより疲労寿命を測定した。

【0185】疲労寿命($T_{1/2}$)は、スピロオキサジン

化合物に基づく最大吸収波長における吸光度が初期(T_0)の吸光度の1/2に低下するのに要する時間で表わした。但し、 T_0 及び $T_{1/2}$ の吸光度は、最大吸収波長における未照射フィルムの吸光度を引いた値であり、また、 T_0 の吸光度は光照射後60秒経過後に測定した。

【0186】結果を表3に示した。

【0187】実施例2～35

実施例1において、用いた紫外線安定剤の種類を変えた以外は、すべて実施例1と同様にした。結果を表3に示した。

【0188】比較例1

実施例1において、紫外線安定剤を用いなかったこと以外は全て実施例1と同様にした。結果を表3に示した。

【0189】

【表9】

表 3

実施例No	紫外線安定剤の種類	T _{1/2} (時間)
1	サノール LS-770	405
2	チヌビン 144	398
3	キマソープ 944	423
4	シアソープ 3346	428
5	チヌビン 622	398
6	サノール LS-1114	410
7	チヌビン 765	400
8	サノール LS-744	385
9	マーク LA-82	389
10	マーク LA-87	387
11	マーク LA-52	423
12	サノール LS-2626	395
13	シアソープ UV1084	395
14	イルガスタブ 2002	389
15	ライレックス NBC	391
16	UV-チェック AM101	396
17	UV-チェック AM105	393
18	スミライザー GA-80	401
19	イルガノックス 1010	388
20	マーク AO-50	385
21	スミライザー GM	384
22	スミライザー BBM-S	391
23	スミライザー WX-R	387
24	スミライザー S	383
25	スミライザー BHT	381
26	マーク AO-20	396
27	マーク AO-30	386
28	マーク AO-330	389
29	イルガノックス 245	402
30	アンチオキシダント HPM-12	390
31	マーク AO-23	394
32	スミライザー TP-D	384
33	スミライザー TPL-R	382
34	スミライザー TPS	381
35	スミライザー MB	383
比較例 1	—	110

【0190】実施例36~70

実施例1において用いたスピロオキサジン化合物を、製造例6で得た化合物(6)に変えた以外は、すべて実施例1と同様にした。結果を表4に示した。

【0191】比較例2

40 実施例36において、紫外線安定剤を用いなかった以外は全て実施例36と同様にした。結果を表4に示した。

【0192】

【表10】

表 4

実施例No.	紫外線安定剤の種類	T _{1/2} (時間)
36	サノール LS-770	426
37	チヌビン 144	408
38	キマソープ 944	444
39	シアソープ 3346	450
40	チヌビン 622	414
41	サノール LS-1114	431
42	チヌビン 765	422
43	サノール LS-744	405
44	マーク LA-82	406
45	マーク LA-87	406
46	マーク LA-52	450
47	サノール LS-2626	410
48	シアソープ UV1084	410
49	イルガスタブ 2002	404
50	ライレックス NBC	406
51	UV-チェック AM101	411
52	UV-チェック AM105	408
53	スミライザー GA-80	416
54	イルガノックス 1010	403
55	マーク AO-50	400
56	スミライザー GM	399
57	スミライザー BBM-S	406
58	スミライザー WX-R	402
59	スミライザー S	398
60	スミライザー BHT	396
61	マーク AO-20	411
62	マーク AO-30	401
63	マーク AO-330	404
64	イルガノックス 245	415
65	アンチオキシダント HPM-12	401
66	マーク AO-23	403
67	スミライザー TP-D	393
68	スミライザー TPL-R	392
69	スミライザー TPS	390
70	スミライザー MB	392
比較例2	—	120

【0193】実施例71～86

40 2と同様にした。結果を表5に示した。

実施例1, 4, 29及び32において、紫外線安定剤の
添加量を変えた以外はすべて実施例1, 4, 29及び3

【0194】

【表11】

表 5

実施例No.	紫外線安定剤の種類			T _{1/2} (時間)
	種 類	添加量 (部)	スピロオキサジン化合物 100部に対する 添加割合(部)	
71	サノール LS-770	0.002	1	385
72	"	0.1	50	400
73	"	0.4	200	420
74	"	0.8	400	435
75	シアソーブ 3346	0.002	1	408
76	"	0.1	50	423
77	"	0.4	200	446
78	"	0.8	400	461
79	イルガノックス 245	0.002	1	382
80	"	0.1	50	397
81	"	0.4	200	418
82	"	0.8	400	433
83	スミライザー TP-D	0.002	1	365
84	"	0.1	50	380
85	"	0.4	200	400
86	"	0.8	400	414

【0195】実施例87～106
 実例1において、スピロオキサジン化合物100重量部
 に対して、紫外線安定剤の2種あるいは3種をそれぞれ
 100重量部ずつ組合せた以外は、すべて実施例1と同

様にした。結果を表6に示した。

【0196】

【表12】

表 6

実施例No	紫外線安定剤の組み合わせ	T _{1/2} (時間)
8 7	サノール LS-770 + シアソーブ UV1084	4 2 0
8 8	" + シアソーブ 3346	4 4 5
8 9	" + イルガノックス 245	4 2 7
9 0	" + スミライザー TP-D	4 1 6
9 1	シアソーブ 3346 + イルガノックス 245	4 4 2
9 2	" + シアソーブ UV1084	4 4 0
9 3	" + スミライザー TP-D	4 3 9
9 4	イルガノックス 245 + シアソーブ UV1084	4 1 2
9 5	" + スミライザー TP-D	4 1 0
9 6	シアソーブ UV1084 + スミライザー TP-D	4 0 0
9 7	サノールLS-770 + シアソーブ3346 + シアソーブ UV1084	4 6 5
9 8	" + " + イルガノックス245	4 7 0
9 9	" + " + スミライザーTP-D	4 6 0
1 0 0	" + イルガノックス245 + シアソーブ UV1084	4 4 2
1 0 1	" + " + スミライザーTP-D	4 3 7
1 0 2	" + シアソーブ UV1084 + スミライザーTP-D	4 3 2
1 0 3	シアソーブ3346 + シアソーブ UV1084 + イルガノックス245	4 6 0
1 0 4	" + " + スミライザーTP-D	4 5 0
1 0 5	" + イルガノックス245 + スミライザーTP-D	4 5 8
1 0 6	イルガノックス245 + シアソーブ UV1084 + スミライザー TP-D	4 2 0

【0197】実施例107～114

実施例89及び98において、紫外線安定剤の組成比を
変えた以外はすべて実施例89及び98と同様にした。

結果を表7に示した。

【0198】

【表13】

表 7

実施例No.	紫外線安定剤			T _{1/2} (時間)
	サノール LS-770	シアソーブ 3346	イルガノックス 245	
107	100	—	100	427
108	100	—	50	412
109	100	—	10	407
110	10	—	100	403
111	50	—	100	408
112	100	10	100	431
113	100	50	100	459
114	100	100	100	470

【0199】実施例115～139 えた以外は、すべて実施例1と同様にした。結果を表8
 実施例1において使用した重合体をポリエチルメタクリ 20 に示した。
 レートに変えて、さらにスピロオキサジン化合物を製造 【0200】
 例2～5、7～27で得たスピロオキサジン化合物に変 【表14】

表 8

実施例No	スピロオキサジン化合物のNo	$T_{1/2}$ (時間)
115	2	406
116	3	408
117	4	395
118	5	391
119	7	413
120	8	410
121	9	394
122	10	398
123	11	410
124	12	414
125	13	390
126	14	408
127	15	403
128	16	406
129	17	418
130	18	403
131	19	392
132	20	401
133	21	388
134	22	398
135	23	385
136	24	401
137	25	400
138	26	403
139	27	386

【0201】実施例140

実施例1において、製造例1のスピロオキサジン化合物(1)0.4部、クロメン誘導体(28)0.1部及び紫外線安定剤としてサノールLS-770を0.5部加えた以外はすべて実施例1と同様にした。

【0202】また、目視により色調の変化を観察した。疲労寿命($T_{1/2}$)は、スピロオキサジン化合物とクロメン誘導体について、夫々の化合物に基づく最大吸収波長における吸光度が初期(T_0)の吸光度の1/2に低

下するのに要する時間で表わした。但し、 T_0 及び $T_{1/2}$ の吸光度は、いずれも夫々の化合物に基づく最大吸収波長における未照射フィルムの吸光度を引いた値であり、また T_0 の吸光度は照射後60秒経過後に測定した。

【0203】結果を表9に示した。表9中、 $T_{1/2}$ での色調はクロメン誘導体の $T_{1/2}$ における色調である。

【0204】実施例141~174

実施例140において、用いた紫外線安定剤の種類を変

えた以外はすべて実施例140と同様にした。結果を表9に示した。

【0205】比較例3

実施例140において、紫外線安定剤を用いなかった *

表 9

*と以外は全て実施例140と同様にした。結果を表9に示した。

【0206】

【表15】

実施例No.	紫外線安定剤	スピロオキサジンの化合物 のT _{1/2} (時間)	クロメン誘導体の T _{1/2} (時間)	T ₀ の色調	T _{1/2} の色調
140	サノール LS-770	405	404	グレー	グレー
141	チヌビン 144	396	397	"	"
142	キマソープ 944	425	421	"	"
143	シアソープ 3346	430	428	"	"
144	チヌビン 622	397	399	"	"
145	サノール LS-1114	412	409	"	"
146	チヌビン 765	400	398	"	"
147	サノール LS-744	385	380	"	"
148	マーク LA-82	388	382	"	"
149	マーク LA-87	387	384	"	"
150	マーク LA-52	420	418	"	"
151	サノール LS-2626	395	393	"	"
152	シアソープ UV1084	393	391	"	"
153	イルガスタブ 2002	385	383	"	"
154	ライレックス NBC	391	388	"	"
155	UV-チェック AM101	392	389	"	"
156	UV-チェック AM105	390	391	"	"
157	スミライザー GA-80	399	398	"	"
158	イルガノックス1010	388	386	"	"
159	マーク AO-50	382	378	"	"
160	スミライザー GM	380	380	"	"
161	スミライザー BBM-S	390	386	"	"
162	スミライザー WX-R	384	380	"	"
163	スミライザー S	380	376	"	"
164	スミライザー BHT	377	372	"	"
165	マーク AO-20	393	390	"	"
166	マーク AO-30	384	381	"	"
167	マーク AO-330	385	381	"	"
168	イルガノックス 245	400	399	"	"
169	アンチキナント HPM-12	388	386	"	"
170	マーク AO-23	391	388	"	"
171	スミライザー TP-D	382	379	"	"
172	スミライザー TPL-R	380	379	"	"
173	スミライザー TPS	376	374	"	"
174	スミライザー MB	380	378	"	"
比較例3	——	107	95	グレー	ミドリ

【0207】実施例175

実施例140において用いたスピロオキサジン化合物とクロメン誘導体の配合割合を、それぞれ0.25部に変えた以外は実施例1と同様にした。結果を表10に示した。

【0208】実施例176~209

実施例175において、紫外線安定剤を変えた以外は実施例175と同様にした。結果を表10に示した。

【0209】比較例4

50 実施例175において、紫外線安定剤を用いなかった以

外はすべて実施例175と同様にした。結果を表10に * 【0210】
示した。 * 【表16】

表 10

実施例No.	紫外線安定剤	スピロオキサジン化合物 のT _{1/2} (時間)	クロメン誘導体 のT _{1/2} (時間)	T ₀ の色調	T _{1/2} の色調
175	サノール LS-770	406	405	ブラウン	ブラウン
176	チヌビン 144	397	396	"	"
177	キマソープ 944	425	421	"	"
178	シアソープ 3346	431	428	"	"
179	チヌビン 622	398	395	"	"
180	サノール LS-1114	411	408	"	"
181	チヌビン 765	403	398	"	"
182	サノール LS-744	387	380	"	"
183	マーク LA-82	388	382	"	"
184	マーク LA-87	386	385	"	"
185	マーク LA-52	421	418	"	"
186	サノール LS-2626	396	392	"	"
187	シアソープ UV1084	394	390	"	"
188	イルガスタブ 2002	387	382	"	"
189	ライレックス NBC	391	387	"	"
190	UV-チェック AM101	394	390	"	"
191	UV-チェック AM105	391	388	"	"
192	スミライザー GA-80	400	398	"	"
193	イルガノックス1010	388	386	"	"
194	マーク AO-50	383	377	"	"
195	スミライザー GM	382	380	"	"
196	スミライザー BBM-S	390	385	"	"
197	スミライザー WX-R	385	379	"	"
198	スミライザー S	381	377	"	"
199	スミライザー BHT	379	375	"	"
200	マーク AO-20	394	389	"	"
201	マーク AO-30	385	380	"	"
202	マーク AO-330	387	379	"	"
203	イルガノックス 245	401	398	"	"
204	アチチサント HPM-12	388	384	"	"
205	マーク AO-23	392	388	"	"
206	スミライザー TP-D	382	377	"	"
207	スミライザー TPL-R	380	376	"	"
208	スミライザー TPS	376	372	"	"
209	スミライザー MB	380	377	"	"
比較例4	—	112	93	ブラウン	オレンジ

【0211】実施例210
実施例140において用いたスピロオキサジン化合物及びクロメン誘導体をそれぞれ製造例6のスピロオキサジン化合物(6)0.25部及びクロメン誘導体(32)0.25部に変えた以外は実施例140と同様にした。結果を表11に示した。

【0212】実施例211~244

実施例210において、紫外線安定剤を変えた以外は実施例210と同様にした。結果を表11に示した。

【0213】比較例5

実施例210において、紫外線安定剤を用いなかった以外はすべて実施例210と同様にした。結果を表11に示した。

50 【0214】

【表17】

表 11

実施例No.	紫外線安定剤	スピロオキサジン化合物 の $T_{1/2}$ (時間)	クロメン誘導体 の $T_{1/2}$ (時間)	T_0 の色調	$T_{1/2}$ の色調
210	サノール LS-770	426	425	ミドリ	ミドリ
211	チヌビン 144	417	416	"	"
212	キマソープ 944	445	441	"	"
213	シアソープ 3346	452	448	"	"
214	チヌビン 622	414	415	"	"
215	サノール LS-1114	431	428	"	"
216	チヌビン 765	423	418	"	"
217	サノール LS-744	406	400	"	"
218	マーク LA-82	407	402	"	"
219	マーク LA-87	407	405	"	"
220	マーク LA-52	441	438	"	"
221	サノール LS-2626	413	412	"	"
222	シアソープ UV1084	411	409	"	"
223	イルガスタブ 2002	405	403	"	"
224	ライレックス NBC	407	404	"	"
225	UV-チェック AM101	412	408	"	"
226	UV-チェック AM105	410	406	"	"
227	スミライザー GA-80	418	415	"	"
228	イルガノックス1010	404	400	"	"
229	マーク AO-50	401	397	"	"
230	スミライザー GM	400	396	"	"
231	スミライザー BBM-S	407	402	"	"
232	スミライザー WX-R	404	403	"	"
233	スミライザー S	399	395	"	"
234	スミライザー BHT	397	394	"	"
235	マーク AO-20	414	412	"	"
236	マーク AO-30	401	397	"	"
237	マーク AO-330	404	399	"	"
238	イルガノックス 245	417	416	"	"
239	アチオキザント HPM-12	402	400	"	"
240	マーク AO-23	404	401	"	"
241	スミライザー TP-D	394	388	"	"
242	スミライザー TPL-R	391	383	"	"
243	スミライザー TPS	390	384	"	"
244	スミライザー MB	393	391	"	"
比較例5	—	122	108	ミドリ	黄み

【0215】実施例245

実施例210において、クロメン誘導体(28)を加え、スピロオキサジン化合物(6)、クロメン誘導体(32)およびクロメン誘導体(28)のそれぞれの配合割合を0.5部、0.25部及び0.25部とし、紫外線安定剤を1.0部とした以外はすべて実施例210と同様にした。結果を表12に示した。

【0216】実施例246~279

実施例245において、紫外線安定剤を変えた以外は実施例245と同様にした。結果を表12に示した。

【0217】比較例6

実施例245において、紫外線安定剤を用いなかった以外はすべて実施例245と同様にした。結果を表12に示した。

【0218】

50 【表18】

表 12

実施例No.	紫外線安定剤	ポリオキソ化合物(6) の $T_{1/2}$ (時間)	クロム誘導体 (32) の $T_{1/2}$ (時間)	クロム誘導体 (28) の $T_{1/2}$ (時間)	T_0 での色調	$T_{1/2}$ での色調
245	サノール LS770	426	425	419	グレー	グレー
246	チスピン 144	417	416	412	"	"
247	キマソープ 944	443	442	436	"	"
248	シアソープ 3346	448	445	439	"	"
249	チスピン 622	410	408	400	"	"
250	サノール LS-1114	428	426	414	"	"
251	チスピン 765	417	414	406	"	"
252	サノール LS-744	400	396	389	"	"
253	マーク LA-82	405	403	400	"	"
254	マーク LA-87	404	400	397	"	"
255	マーク LA-52	442	440	434	"	"
256	サノール LS-2626	413	410	402	"	"
257	シアソープ UV1084	412	410	401	"	"
258	イルガスタブ 2002	405	403	394	"	"
259	ライレックス NBC	406	403	396	"	"
260	UVチエク AM101	411	408	399	"	"
261	UVチエク AM105	406	402	400	"	"
262	スミライザー GA-80	414	410	408	"	"
263	イルガノックス1010	401	398	395	"	"
264	マーク AO-50	398	396	388	"	"
265	スミライザー GM	396	393	390	"	"
266	スミライザー BBM-S	405	401	396	"	"

[0219]

[表19]

表 12 (つづき)

実施例No.	紫外線安定剤	スルホキサリル化合物(6) の $T_{1/2}$ (時間)	クロム誘導体 (32) の $T_{1/2}$ (時間)	クロム誘導体 (28) の $T_{1/2}$ (時間)	T_0 での色調	$T_{1/2}$ での色調
267	スミライザー WX-R	401	400	395	グレー	グレー
268	スミライザー S	396	393	388	"	"
269	スミライザー BHT	394	390	386	"	"
270	マーク AO-20	411	408	405	"	"
271	マーク AO-30	398	396	394	"	"
272	マーク AO-330	400	397	391	"	"
273	イルガノックス 245	414	413	410	"	"
274	アチンダント HPM-12	398	393	389	"	"
275	マーク AO-23	400	395	390	"	"
276	スミライザー TP-D	390	388	384	"	"
277	スミライザー TPL-R	388	384	380	"	"
278	スミライザー TPS	387	385	381	"	"
279	スミライザー MB	390	387	383	"	"
比較例 6	—	115	105	94	グレー	黄ミドリ

【0220】実施例280~295

13に示した。

実施例140, 143, 168及び171において紫外
線安定剤の添加量を変えた以外はすべての実施例14
0, 143, 168及び171と同様にした。結果を表

【0221】

【表20】

表 13

実施例No.	紫 外 線 安 定 剤		スピロオキサジン化合物(1)の T _{1/2} (時間)	クロメン 誘導体(28)の T _{1/2} (時間)	T ₀ の色調	T _{1/2} の色調
	種 類	添加量 (部)				
280	サノール LS-770	0.005	1.25	385	383	グレー
281	"	0.25	62.5	400	398	"
282	"	1.0	250	421	420	"
283	"	2.0	500	436	434	"
284	シアソープ 3346	0.005	1.25	411	409	"
285	"	0.25	62.5	425	422	"
286	"	1.0	250	446	444	"
287	"	2.0	500	461	460	"
288	イルガノックス 245	0.005	1.25	383	381	"
289	"	0.25	62.5	398	396	"
290	"	1.0	250	419	418	"
291	"	2.0	500	434	433	"
292	スミライザー TP-D	0.005	1.25	366	363	"
293	"	0.25	62.5	381	378	"
294	"	1.0	250	401	400	"
295	"	2.0	500	415	414	"

【0222】実施例296～315

実施例140において、クロメン誘導体とスピロオキサジン化合物との合計100重量部に対して、紫外線安定剤の2種あるいは3種をそれぞれ100重量部ずつ組合

せた以外は、すべて実施例140と同様にした。結果を表14に示した。

【0223】

【表21】

表 14

実施例No.	紫外線安定剤の組み合わせ	スピロキソン化合物(I)のT _{1/2} (時間)	クロム誘導体(28)のT _{1/2} (時間)	T ₀ の色調	T _{1/2} の色調
296	サノール LS-770 + ジソ-7 UV1084	421	420	グレー	グレー
297	" + ジソ-7 3346	456	455	"	"
298	" + イネブノックス 245	428	426	"	"
299	" + スミライフ-TP-D	417	415	"	"
300	ジソ-7 3346 + イネブノックス 245	452	450	"	"
301	" + ジソ-7 UV1084	444	441	"	"
302	" + スミライフ-TP-D	441	440	"	"
303	イネブノックス 245 + ジソ-7 UV1084	414	411	"	"
304	" + スミライフ-TP-D	412	410	"	"
305	ジソ-7 UV1084 + スミライフ-TP-D	402	398	"	"
306	サノール LS-770 + ジソ-7 3346 + ジソ-7 UV1084	467	465	"	"
307	" + " + イネブノックス 245	473	472	"	"
308	" + " + スミライフ-TP-D	462	461	"	"
309	" + " + イネブノックス 245 + ジソ-7 UV1084	444	442	"	"
310	" + " + スミライフ-TP-D	438	436	"	"
311	" + ジソ-7 UV1084 + スミライフ-TP-D	433	430	"	"
312	ジソ-7 3346 + ジソ-7 UV1084 + イネブノックス 245	461	459	"	"
313	" + " + スミライフ-TP-D	452	450	"	"
314	" + イネブノックス 245 + スミライフ-TP-D	460	457	"	"
315	イネブノックス 245 + ジソ-7 UV1084 + スミライフ-TP-D	421	417	"	"

【0224】実施例316～323

にした。結果を表15に示した。

実施例298及び307において、紫外線安定剤の組成 40
 比を変えた以外はすべて実施例298及び307と同様

【0225】

【表22】

表 15

実施例No.	紫 外 線 安 定 剤			スピロオキサジン化合物(1) の T _{1/2} (時間)	クロメン誘導体(28) の T _{1/2} (時間)	T ₀ の色調	T _{1/2} の色調
	サノール LS-770	シアノ-7 3346	イボノックス 245				
316	100	—	100	428	426	グレー	グレー
317	100	—	50	414	412	"	"
318	100	—	10	408	406	"	"
319	10	—	100	404	402	"	"
320	50	—	100	409	408	"	"
321	100	10	100	433	432	"	"
322	100	50	100	464	463	"	"
323	100	100	100	473	472	"	"

【0226】実施例324～350
 実施例140において、スピロオキサジン化合物(1) 40
 ～(27)と、クロメン誘導体(28)～(40)を組
 合せ、紫外線安定剤をスピロオキサジン化合物とクロメ
 ン誘導体との合計100重量部に対して100重量部加

えた以外はすべて実施例140と同様にした。結果を表
 16に示した。

【0227】

【表23】

表 16

実施例No.	スピロオキサジン 化合物のNo.	クロメン誘導体 の No.	スピロオキサジン化合物 の T _{1/2} (時間)	クロメン誘導体 の T _{1/2} (時間)	T ₀ での色調	T _{1/2} での色調
324	1 (0.7)	28 (0.2)	405	403	ブラウン	ブラウン
325	6 (0.8)	28 (0.2)	423	415	グレー	グレー
326	2 (0.2)	29 (0.6)	406	410	赤紫	アンバー
327	3 (0.5)	29 (0.6)	408	410	赤紫	グレー
328	4 (0.7)	30 (0.3)	395	404	グレー	グレー
329	5 (0.8)	30 (0.3)	391	403	アンバー	アンバー
330	7 (0.6)	31 (0.4)	413	408	ブラウン	ブラウン
331	8 (0.7)	31 (0.07)	406	406	グレー	グレー
332	9 (0.8)	32 (0.4)	402	413	ブラウン	ブラウン
333	10 (0.8)	32 (0.3)	398	410	ブラウン	ブラウン
334	11 (0.8)	33 (0.2)	408	430	グレー	ブラウン
335	12 (0.16)	33 (0.06)	400	431	グレー	ブラウン
336	13 (0.8)	40 (0.4)	390	392	アンバー	アンバー

() 内は重量部を示す。

[0228]

[表24]

表 16 (つづき)

実施例No	スピロオキサジン化合物のNo	クロメン誘導体のNo	スピロオキサジン化合物のT _{1/2} (時間)	クロメン誘導体のT _{1/2} (時間)	T ₀ での色調	T _{1/2} での色調
337	14 (0.8)	40 (0.3)	408	395	グレー	ブル-グレー
338	15 (0.8)	34 (1.6)	403	402	ブラウン	ブラウン
339	16 (0.7)	34 (0.3)	406	403	グレー	グレー
340	17 (0.8)	35 (0.3)	418	406	グレー	グレー
341	18 (0.8)	35 (0.2)	403	404	ブラウン	ブラウン
342	19 (0.7)	36 (0.3)	393	401	ブラウン	ブラウン
343	20 (0.8)	37 (0.3)	401	404	グレー	グレー
342	21 (0.7)	38 (0.14)	388	401	ミドリ	黄ミドリ
345	22 (0.8)	39 (0.3)	398	407	ブラウン	ライトブラウン
346	23 (0.8)	40 (0.2)	385	392	ブラウン	ブラウン
347	24 (3)	28 (4)	400	400	ブラウン	ブラウン
348	25 (5)	28 (5)	398	399	ミドリ	ミドリ
349	26 (0.1)	32 (0.3)	401	402	ブラウン	ブラウン
350	27 (0.6)	34 (0.5)	385	388	グレー	グレー

() 内は重量部を示す。

【0229】実施例351~357

実施例324において、スピロオキサジン化合物(1) 40
 ~ (27)のうち1種とクロメン誘導体(28)および
 (32)を組合せ、紫外線安定剤をスピロオキサジン化
 合物とクロメン誘導体との合計100重量部に対して、

100重量部加えた以外はすべて実施例140と同様に
 した。結果を表17に示した。

【0230】

【表25】

表 17

実施例No.	スピロオキサジン 化合物のNo.	加メ誘導体 AのNo.	加メ誘導体 BのNo.	スピロオキサジン化合物 の $T_{1/2}$ (時間)	加メ誘導体A の $T_{1/2}$ (時間)	加メ誘導体B の $T_{1/2}$ (時間)	T_0 での色調	$T_{1/2}$ での色調
351	1 (1.0)	28 (0.5)	32 (0.5)	424	405	421	ブラウン	ブラウン
352	2 (1.0)	28 (0.5)	32 (0.5)	405	404	418	グレー	グレー
353	6 (1.0)	28 (0.5)	32 (0.5)	435	407	423	グレー	グレー
354	16 (1.0)	28 (0.5)	32 (0.5)	406	402	412	ブラウン	ブラウン
356	17 (1.0)	28 (0.5)	32 (0.5)	418	401	416	グレー	グレー
357	18 (1.0)	28 (0.5)	32 (0.5)	403	404	419	ブラウン	ブラウン

() 内は重量部を示す。

【0231】参考例

製造例1~27で製造したスピロオキサジン化合物をポリメタクリル酸メチル中にベンゼンを用いて溶解分散させ、スライドガラス(11.2×3.7cm)上でキャストフィルムをつくった。このフィルム中に含まれる上記化合物の濃度は、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ に調整し、厚みは0.1mmになるようにした。このフォトクロミックフィルムに東芝(株)製の水銀ランプSHL-100を $35 \pm 1^\circ\text{C}$ で距離10cmで60秒間照射し、このフィルムを発色させ、フォトクロミック特性を測定した。フ

ォトクロミック特性は次のようなもので表わした。結果を表18に示した。

【0232】最大吸収波長(λ_{max}):(株)日立製作所製の分光光度計220Aより、この発色フィルムの λ_{max} (単位: nm)を求めた。

【0233】 $\epsilon(60)$:最大吸収波長における、このフィルムの上記条件下での光照射60秒後の吸光度。

【0234】 $\epsilon(0)$:光照射時の最大吸収波長における、未照射フィルムの吸光度。

【0235】

【表26】

表 18

化合物No	ε (0)	ε (60)	発色色調 λ_{max} (nm)
1	0.094	1.10	青紫 598
2	0.082	0.92	紫 592
3	0.068	0.92	紫 588
4	0.088	1.05	青紫 598
5	0.068	0.70	紫 586
6	0.089	1.15	青紫 599
7	0.092	0.82	青紫 598
8	0.082	0.94	紫 592
9	0.074	0.86	青紫 598
10	0.091	0.75	青紫 598
11	0.090	1.00	紫 590
12	0.084	0.92	紫 592
13	0.066	0.90	紫 588
14	0.094	0.94	青紫 598
15	0.090	1.12	青紫 594
16	0.092	0.93	青紫 598
17	0.101	1.05	青紫 601
18	0.077	0.89	青紫 595
19	0.062	0.91	青紫 601
20	0.110	0.80	青紫 598
21	0.073	1.00	青紫 601
22	0.079	0.92	紫 592
23	0.054	0.90	紫 589
24	0.09	0.98	紫 582
25	0.084	0.92	青紫 598
26	0.084	1.10	青紫 598
27	0.072	0.9	青紫 595